

# Europäisches Patentamt European Patent Office

Offic uropéen des br v ts



(1) Veröffentlichungsnummer: 0 625 578 A1

(12)

### **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 93120934.0

(2) Anmeldetag: 27.12.93

(a) Int. Cl.5: **C12P 19/24**, C12S 3/02, A23L 1/236, A23L 1/09, //A23L1/06,A23G9/04, C07H15/04,C07H3/04, (C12P19/24,C12R1:01,1:18, 1:38,1:425,1:43)

Der (Die) Mikroorganismus (Mikroorganismen) ist (sind) bei FERM unter der (den) Nummer(n) BP 3619 und BP 3620 hinterlegt worden.

- 3 Priorität: 06.05.93 DE 4314961
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 23.11.94 Patentblatt 94/47
- Benannte Vertragsstaaten:
  AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE
- 71 Anmelder: SÜDZUCKER
  AKTIENGESELLSCHAFT
  MANNHEIM/OCHSENFURT
  Maximilianstrasse 10
  D-68165 Mannheim (DE)

② Erfinder: Kunz, Markwart, Dr. Kernerstrasse 8

D-67550 Worms (DE)

Erfinder: Munir, Mohammad, Dr.

Am Kinderbach 1

D-67271 Kindenheim (DE)

Erfinder: Degelmann, Hanspeter, Dipl.-Ing.

Donnersbergstrasse 2 D-67549 Worms (DE)

Erfinder: Kowalczyk, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.

Westring 38

D-67269 Grünstadt (DE)

Erfinder: Wach, Wolfgang, Dipl.-Chem.

Sophienstrasse 23

D-38118 Braunschweig (DE)

Erfinder: Vogel, Manfred, Dr.

Am Höllenpfad 1

D-67271 Neuleiningen (DE)

(4) Vertreter: Gleiss, Alf-Olav, Dipl.-Ing. et al Gleiss & Grosse

Patentanwaltskanzlei Maybachstrasse 6A D-70469 Stuttgart (DE)

- Süssungsmittel, Verfahren zur Herstellung desselben sowie dessen Verwendung.
- Die Erfindung betrifft einmal ein Verfahren zur Herstellung eines Süßungsmittels, bei dem man Saccharose enzymatisch in ein als "isomerisierte Saccharose" bezeichnetes Saccharidengemisch mit einem Disaccharidanteil von mehr als 85 Gew.% umwandelt, danach diese von nicht isomerisierter Restsaccharose durch enzymatische und/oder H<sup>+</sup>-lonen katalysierte Spaltung befreit und dieses Produkt katalytisch hydriert, wobei vorzugsweise entweder vor oder nach der katalytischen Hydrierung das erhaltene Gemisch einer chromatographischen Trennung unterworfen wird; sie betrifft zum anderen vorzugsweise nach diesem Verfahren hergestellte Süßungsmittel, die entweder ein Gemisch aus

10 bis 50 Gew.% 6-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,6 GPS)

2 bis 20 Gew.% 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,1 GPS)

30 bis 70 Gew.% 1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit (= 1,1 GPM)

oder aus

5 bis 10 Gew.% 6-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,6 GPS)

30 bis 40 Gew.% 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,1 GPS)

45 bis 60 Gew.% 1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit (= 1,1 GPM)

enthalten.

Die Erfindung betrifft ein neues Süßungsmittel, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie die Verwendung dieses Süßungsmittels in Nahrungs- und Genußmitteln.

Da Saccharose ein kalorienreiches Nahrungsmittel ist, Zahnkaries begünstigt und für Diabetiker ungeeignet ist, besteht ein Bedürfnis an anderen Süßungsmitteln, die im Gegensatz zu synthetischen Süßstoff n wie Saccharin, Cyclamat oder Aspartame keinen Nebengeschmack haben und körpergebende Eigenschaften besitzen.

Als Süßungsmittel wurden bislang unter anderem Maltit und Lactit sowie Isomaltit als nicht-kariogene, kalorienarme Süßungsmittel vorgeschlagen. Erstere sind wegen ihrer sirupartigen Konsistenz nur begrenzt einsetzbar, während letzteres bislang nicht auf wirtschaftliche Weise hergestellt werden konnte.

Isomaltit kann z.B. gemäß DE 22 17 628 A1 über Isomaltulose als Zwischenstufe mit anschließender katalytischer Hydrierung erhalten werden. Die Ausbeute an der Zwischenstufe Isomaltulose beträgt nur 45 %, die Gesamtausbeute an Isomaltit liegt bei 41 %.

Man kann zwar gemäß EP 28 900 A1, EP 49 472 A1 und EP 91 063 A1 mit immobilisierten Bakterienzellen eine enzymatische Umwandlung der Saccharose zu Isomaltulose in einer Ausbeute von etwa 80 % ermöglichen, jedoch wird für die Herstellung von Isomaltit gereinigte Isomaltulose benötigt, so daß auch bei diesen Verfahren eine Ausbeuteminderung durch Kristallisation eintritt.

Darüber hinaus hat Isomaltit den Nachteil, daß es aufgrund seiner geringeren Löslichkeit zum Auskristallisieren in Lebensmitteln neigt, wodurch z.B. Schokolade einen sandigen Geschmack zeigt, Hartkaramellen trübe werden und sich in Marmeladen Kristalle bilden.

Es ist ferner aus der DE 25 20 173 A1 bekannt, durch katalytische Reduktion von Isomaltulose in neutraler wässriger Lösung neben Isomaltit, also dem Glucopyranosyl-1,6-sorbit (= 1,6-GPS), auch den stereoisomeren Glucopyranosyl-1,6-mannit (= 1,6-GPM) bis zu einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 zu erhalten. Aufgrund seiner geringen Löslichkeit kann 1,6-GPM zwar leicht isoliert werden und ist als kalorienarmes, körpergebendes Produkt eine Bereicherung der Diätetik. Wegen seiner geringen Löslichkeit kristallisiert es aber noch leichter in den Lebensmitteln aus als Isomaltit und muß - da die Süßkraft nur etwa 40 % der von Saccharose beträgt - in höherer Menge zum Erreichen des gleichen Süßungseffektes eingesetzt werden.

Auch Abmischungen von 1,6-GPS bzw. 1,6-GPM mit anderen Zuckeralkoholen oder Zuckern ergeben keine befriedigenden Produkte. Selbst wenn man den zur Unterdrückung von Kristallisation bekannten Sorbit einsetzt, erhält man hygroskopische, also klebrige Produkte.

Letztlich ist in der EP 109 009 A1 ein Isomerisierungsprodukt, das mit *Protaminobacter rubrum* (CBS 574.77) aus Saccharose hergestellt wurde, mit der folgenden Zusammensetzung beschrieben:

Fructose	5 - 8 Gew.% a. TS-Gehalt
Glucose	2 - 5 Gew.% a. TS-Gehalt
Saccharose	0 - 0,5 Gew.% a. TS-Gehalt
Isomaltulose	65 - 72 Gew.% a. TS-Gehalt
Trehalulose	10 - 20 Gew.% a. TS-Gehalt
Oligomere	3 - 6 Gew.% a. TS-Gehalt

Ein solches Saccharidgemisch ist als diätetisches Süßungsmittel ungeeignet, da einige Komponenten kalorisch verwertet werden, insulinabhängigen Stoffwechsel zeigen und Zahnkaries fördern. Der Gehalt an Trehalulose läßt sich zwar auf bis zu 35 % steigern, wenn die Zuckermischung etwa 100 h mit freien oder trägerfixierten Bakterienzellen unter geeigneten Bedingungen gehalten wird. Wirtschaftlich ist dieses Verfahren jedoch nicht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Süßungsmittel bzw. ein Verfahren zur Herstellung eines neuen kalorienarmen, nicht-kariogenen und für Diabetiker geeigneten Süßungsmittels vorzuschlagen, welches eine angenehme Süßwirkung mit guten körpergebenden Eigenschaften verbindet, in fester Form leicht und wirtschaftlich hergestellt werden kann und in den anwendungsgemäßen Konzentrationen nicht auskristallisiert.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird daher einmal ein Verfahren zur Herstellung eines Süßungsmittels gemäß Hauptanspruch und zum anderen die vorzugsweise nach diesem Verfahren hergestellten Süßungsmittel gemäß Anspruch 6 bis 9 und letztlich die Verwendung dieser Süßungsmittel für Nahrungs- und Genußmittel vorgeschlagen, wobei weitere Ausgestaltungen in den Unteransprüchen erwähnt sind.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Feststellung, daß man durch die Kombination der Verfahrensschritte von Isomerisierung der Saccharose, Entfernung von nicht isomerisierter Restsaccharose und katalytischer Hydrierung und vorzugsweise sowohl durch die entweder vor oder nach der Hydrierung

3

20

30

35

vorgenommene chromatographische Behandlung und auch insbesondere durch eine spezielle Auswahl von Bakterienstämmen Süßungsmittel mit den gewünschten Eigenschaften erhält.

im folgenden wird die Erfindung näher erläutert, wobei die folgenden Kurzbezeichnungen verwendet werden:

1,6-GPS für 6-0-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit

1,1-GPS für 1-0-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit

1,1-GPM für 1-0-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit

und wobei ferner festzuhalten ist, daß durch Hydrierung

aus Isomaltose	100%	1,6-GPS,
aus Isomaltulose	43-57% 43-57%	1,1-GPM 1,6-GPS und
aus Trehalulose	50-80% 20-50%	1,1-GPM 1,1-GPS

15

10

erhalten werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer ersten Stufe Saccharose mit Bakterienstämmen aus der Gruppe von *Protaminobacter rubrum* (CBS 574.77), *Serratia plymuthica* (ATCC 15928), *Serratia marcescens* (NCIB 8285), *Leuconostoc mesenteroides* (NRRL-B 512 F (ATCC 1083 a)) und *Erwinia rhapontici* (NCPPB 1578) isomerisiert.

Danach wird in einem zweiten Verfahrensschritt diese "Isomerisierte Saccharose" von der nicht isomerisierten Restsaccharose befreit. Dieses ist im vorliegenden Verfahren wesentlich, wenngleich es an sich bekannt ist, reine Saccharoselösungen mit Invertase und/oder einem Invertierungsharz zu einem Gemisch aus Glucose und Fructose zu spalten; nur war es bislang nicht bekannt, eine spezifische Spaltung der Saccharose in Gegenwart von wesentlich größeren Mengen anderer Disaccharide ohne deren Beeinträchtigung durchzuführen.

In einem dritten Verfahrensschritt wird dann die von Restsaccharose befreite "Isomerisierte Saccharose" katalytisch hydriert, wobei ein Gemisch der folgenden Zusammensetzung erhalten wird:

Mannit (aus Fructose)	3 bis 4 Gew.%
Sorbit (aus Fructose und Glucose)	4 bis 9 Gew.%
6-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,6-GPS) aus Isomaltulose	10 bis 55 Gew.%
1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,1-GPS) aus Trehalulose	2 bis 20 Gew.%
1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit (= 1,1-GPM) aus Isomaltulose und Trehalulose	30 bis 70 Gew.%
hydrierte Oligosaccharide	3 bis 6 Gew.%
Saccharose	unter 1 Gew.%

40

35

Das Verhältnis von GPS/GPM liegt je nach Hydrierungsbedingungen (alkalisch/neutral) bei etwa 2 : 1 bis 1 : 7.

Da die Oligosaccharide die anwendungstechnischen, aber auch die physiologischen Eigenschaften des erhaltenen Produktes negativ beeinflussen können, werden sie zusätzlich und vorzugsweise durch chromatographische Trennung an Kationenaustauscherharzen bzw. Zeolithen entfernt.

Das nach der chromatographischen Trennung resultierende Gemisch aus Sorbit, Mannit, 1,6-GPS, 1,1-GPS und 1,1-GPM kann in flüssiger Form oder auch als trockenes, freifließendes Produkt als Süßungsmittel verwendet werden.

Alternativ ist es also auch möglich, die isomerisierte Saccharose von der nicht hydrierfähigen Rest-Saccharose zu befreien und insbesondere Glucose, Fructose und Oligosaccharide zu entfernen, was durch chromatographische Trennung an Kationenaustauscherharzen bzw. Zeolithen bewirkt wird.

Um das Süßungsmittel besser in Lebensmitteln einzusetzen, bei denen ein hoher Trockensubstanzgehalt einzuhalten ist, ist es vorteilhaft, die Kristallisationsneigung des 1,1-GPM durch Erhöhung des 1,1-GPS Gehaltes zu unterdrücken. Dieses läßt sich nach einer weiteren Alternative dadurch erreichen, daß man Saccharose enzymatisch mit Bakterien der Art *Pseudomonas mesoacidophila* oder *Agrobacterium radiobacter* in wässriger Lösung in ein Zuckergemisch überführt, welches überwiegend aus Trehalulose besteht, und dieses Zuckergemisch katalytisch hydriert und einer Reinigung unterwirft. Insbesondere werden die Bakterien-stämme *Pseudomonas mesoacidophila MX-45* (Ferm 11808) oder *Agrobacterium* 

radiobacter MX-232 (Ferm 12397) eingesetzt.

Um das erhaltene Süßungsmittel, das als Gemisch aus Sorbit, Mannit, 1,6-GPS, 1,1-GPS und 1,1-GPM in flüssiger Form vorliegt in trockene Form zu überführen, muß das als Lösungsmittel vorliegende Wasser durch Verdampfen entfernt werden, wobei es vorteilhaft ist, zuvor den Sorbit- und Mannitgehalt auf 5 bis 0 und vorzugsweise auf 1 bis 0% zu reduzieren; dieses läßt sich durch die chromatographische Trennung an geeigneten Kationenaustauscherharzen bzw. Zeolithen durchführen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Mischungen haben eine der Saccharose ähnliche Süße ohne Beigeschmack; die Süßkraft beträgt jedoch nur 40 bis 50 %. Diese kann gegebenenfalls durch Zufügen von synthetischen Süßstoffen erhöht und z.B. auf die Süßkraft von Saccharose eingestellt werden. Bei Anwendung in Karamellen oder Marmelade ergibt sich ein der Saccharose vergleichbarer Körper, ohne daß es zum Auskristallisieren der einzelnen Saccharide kommt.

### Beispiel 1:

### A. Herstellung des Biokatalysators

Von einer Abimpfung des Stammes *Protaminobacter rubrum* (CBS 574.77) werden Zellen mit 10 ml eines sterilen Nährsubstrates, bestehend aus 8 kg Dicksaft aus einer Zuckerfabrik (Trockensubstanzgehalt = 65 %), 2 kg Maisquellwasser, 0,1 kg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> und 89,9 kg dest. Wasser, bei Bedarf auf pH 7,2 eingestellt, abgeschwemmt. Diese Suspension dient als Impfgut für die Schüttelmaschinen-Vorkultur in 1-Liter-Kolben mit 200 ml Nährlösung obiger Zusammensetzung.

Nach einer 30-stündigen Bebrütungszeit bei 29° C werden mit je 10 Kolben (Gesamtinhalt 2 Liter) 18 Liter Nährlösung obiger Zusammensetzung in einem 30-Liter-Kleinfermenter beimpft und bei 29° C mit 20 Liter Luft pro Minute und einer Rührgeschwindigkeit von 350 UpM fermentiert.

Nach Erreichen von Keimzahlen über 5 x 10<sup>9</sup> Keimen/ml wird die Fermentation abgestellt; die Zellen werden durch Zentrifugation aus der Fermenterlösung abgeerntet, in einer 2%-igen Natriumalginatlösung suspendiert und durch Eintropfen der Suspension in eine 2%-ige Calciumchloridlösung immobilisiert.

Die entstandenen Immobilisatkugeln werden mit Wasser gewaschen. Dieser Biokatalysator ist bei + 4° C mehrere Wochen lagerfähig.

### B. Herstellung der "Isomerisierten Saccharose"

Die wie unter A erhaltenen immobilisierten Zellen werden in einen temperierbaren Säulenreaktor gefüllt, auf 25 bis 30° C temperiert und mit einer Saccharoselösung mit 35 bis 45 % TS-Gehalt kontinuierlich durchströmt. Die Fließgeschwindigkeit wird dabei so eingestellt, daß mindestens 97 % der eingesetzten Saccharose umgelagert werden.

Eine HPLC-Analyse der aus dem Säulenreaktor austretenden "Isomerisierten Saccharose" ergab folgende Zusammensetzung:

45

25

30

Fructose	2,5 % a. TS
Glucose	2,0 % a. TS
Saccharose	1,0 % a. TS
Isomaltulose	82,5 % a. TS
Trehalulose	9,5 % a. TS
Isomaltose	1,5 % a. TS
Oligomere (DP > 3)	1,0 % a. TS.

### 50 C. Entfernung von Restsaccharose

Die derart erhaltene "Isomerisierte Saccharose" wurde von der nicht hydrierfähigen Rest-Saccharose befreit, indem sie in einem mit H<sup>+</sup>-Ionen beladenen, starksauren Kationenaustauscher bzw. mit geeigneten Enzymen in einem Säulenreaktor wie folgt behandelt wurde:

i) Entfernung der Restsaccharose an starksauren Kationenaustauschern

100 cm<sup>3</sup> eines starksauren Kationenaustauschers (z.B. L watit<sup>(R)</sup> OC 1052) wurden in eine geeignete, auf 60 °C temperiert Glassäule eingefüllt und durch Regeneration mit HCl nach bekannter Methode mit H<sup>+</sup>-lonen beladen.

Die nach Beispiel 1B erhaltene "Isomerisierte Saccharose" wurde mit einer Fließrate von 100 cm $^3$  •  $h^{-1}$  durch die so vorbereitete Kationenaustauschersäule gepumpt. Das am Säuleinausgang erhaltene Produkt hatte folgende Zusammensetzung (HPLC):

Fuctose	3,0 % a. TS
Glucose	2,5 % a. TS
Saccharose	-
Isomaltulose	82,3 % a. TS
Trehalulose	9,5 % a. TS
Isomaltose	1,5 % a. TS
Oligomere (DP 3)	1,2 % a. TS

### ii) Entfernung oder Restsaccarose durch Enzyme

11 g einer immobilisierten Invertase (z.B. SP 362 von NOVO Nordisk, Kophenhagen) entsprechend einem Bettvolumen von 33 cm³ wurden in eine geeignete, auf 60° C temperierte Glassäule eingefüllt.

Die nach Beispiel 1 B erhaltene "Isomerisierte Saccharose" wurde mit einer Fließrate von 210 cm $^3$  •  $h^{-1}$  kontinuierlich durch diese Säule gepumpt.

Eine HPLC-Analyse des aus der "Invertasesäule" austretenden Produkts ergab folgende Zusammensetzung:

Fructose	3,0 % a. TS
Glucose	2,5 % a. TS
Saccharose	-
Isomaltulose	82,5 % a. TS
Trehalulose	9,5 % a. TS
Isomaltose	1,5 % a. TS
Oligomere (DP > 3)	1,0 % a. TS

30

40

45

5

10

15

20

25

In beiden Fällen wurde die Restsaccharose vollständig zu Glucose und Fructose gespalten. Der Gehalt an diesen Monosacchariden war entsprechend höher, während die anderen Komponenten der "Isomerisierten Saccharose" nicht verändert wurden.

### D Hydrierung der "Isomerisierten Saccharose"

Die jeweils von der Rest-Saccharose befreiten Ansätze der "Isomerisierten Saccharose" wurden an Raney-Nickel bei 80° C mit Wasserstoffgas unter Druck von etwa 10 MPa kontinuierlich hydriert. Nach Nickel-Abtrennung und Reinigung durch Ionenaustausch hatten die Ansätze der unter neutralen Bedingungen hydrierten "Isomerisierte Saccharose" etwa die folgende Zusammensetzung:

Mannit	1,5 % a. TS
Sorbit	4,0 % a. TS
1,6-GPS	44,4 % a. TS
1,1-GPS	3,8 % a. TS
1,1-GPM	45,3 % a. TS
hydrierte und nichthydrierte Oligomere	1,0 % a. TS

50

Dieses Produkt ist zwar nach Entfernung von Wasser durch Verdampfen als Süßungsmittel einsetzbar, läßt sich jedoch wegen seiner Hygroskopizität, besonders wegen des Oligomerenanteils nur begrenzt einsetzen, zumal die noch vorhandenen Oligomeren teilweise im Dünndarm unter Freisetzung von Sorbit, Mannit und insbesondere von Glucose und Fructose gespalten werden und somit in Lebensmitteln für Diabetiker problematisch sind.

### Beispiel 2:

20

25

30

35

40

45

50

55

Es wurde analog Beispiel 1 A bis C "Isomerisierte Saccharose" hergestellt, die zur Entfernung von Glucose, Fructose und Oligosacchariden vor der Hydrierung einer chromatographischen Trennbehandlung unterworfen wurde, wobei gleichzeitig ein Verlust an den Disacchariden Isomaltulose, Isomaltose und Trehalulose vermieden werden sollte.

Als chromatographische Trennsäule wurde ein temperierbares, mit Siebboden versehenes 10 m langes Rohr mit 25 cm Durchmesser verwendet, das vollständig mit Wasser befüllt und anschließend mit einem mit Calciumionen beladenen starksauren Kationenaustauscherharz mit einer 4 bis 6%igen Vernetzung und einer Korngröße von etwa 0,4 bis 0,5 mm derart beschickt war, daß das Harz vollständig von Wasser bedeckt war.

Die nach Beispiel 1 A und B erhaltene "Isomerisierte Saccharose" wurde nach Entfernung der Restsaccharose in einer Menge von etwa 18 kg (Trockensubstanz) auf die auf etwa 75° C temperierte Trennsäule aufgetragen und mit entionisiertem Wasser mit einer Fließgeschwindigkeit von etwa 2 cm/min eluiert. Am Ausgang der Trennsäule wurden alle 10 Minuten Fraktionen gesammelt und deren Zusammensetzung mit HPLC untersucht.

In den ersten vier Fraktionen befanden sich etwa 60 % der Oligosaccharide und ferner etwa 10 % der Isomaltulose und etwa 25 % der Isomaltose. Die letzten fünf Fraktionen enthielten etwa 70 % der Fructose, 10 % der Trehalulose und 20 % der Glucose.

Die Zusammensetzung der resultierenden "Isomerisierten Saccharose" war wie folgt:

Fructose	1,0 % a. TS
Glucose	2,3 % a. TS
Isomaltulose	85,1 % a. TS
Trehalulose	9,8 % a. TS
Isomaltose	1,3 % a. TS
Oligomeren	0,5 % a. TS

Durch diese Art der Trennung lassen sich immerhin etwa 60 % der Oligomeren, 70 % der Fructose und 20 % der Glucose entfernen, wobei man den Verlust von 10 % der Isomaltulose, 10 % der Trehalulose und 25 % der Isomaltose hinnehmen muß.

Das erhaltene Produkt wurde analog Beispiel 1 C hydriert und hatte folgende Zusammensetzung:

Mannit	0,5 % a. TS
Sorbit	3,3 % a. TS
1,6-GPS	43,8 % a. TS
1,1-GPS	3,9 % a. TS
1,1-GPM	48,5 % a. TS
Oligomere	0,5 % a. TS.

Gegenüber dem Produkt nach Beispiel 1 lag der Gehalt an Sorbit und Mannit niedriger; der Anteil an hydrierten und nicht hydrierten Oligomeren betrug nur die Hälfte.

### Beispiel 3:

Es wurde analog Beispiel 2 gearbeitet, wobei jedoch jetzt die Trennsäule mit einem Zeolithen beschickt wurde, der ein Si/Al-Verhältnis von etwa 50 hatte.

Die ersten fünf Fraktionen enthielten die gesamte Menge an Oligosacchariden, Glucose und Fructose und noch etwa 50 % der Isomaltose. Es traten weder Trehalulose noch Isomaltulose in diesen Fraktionen auf. Da der Isomaltosegehalt der "Isomerisierten Saccharose" nach Beispiel 1 bzw. 2 bei 1,5 bzw. 1,3 % a. TS liegt, gehen bei dieser Arbeitsweise nur etwa 0,8 bzw. 0,5 % der gewünschten Disaccharide verloren. Gleichzeitig werden die unerwünschten Oligosaccharide, Glucose und Fructose vollständig entfernt.

Die erhalten "Isomerisierte Saccharose" hatte die folgende Zusammensetzung:

Fructose	-
Glucose	-
Isomaltulose	89,0 % a. TS
Trehalulose	10,2 % a. TS
Isomaltose	0,8 % a. TS
Oligomere	<del>-</del> .

Dieses Produkt wurde analog Beispiel 1 D hydriert und zeigte folgende Zusammensetzung:

1,6-GPS	45,3 % a. TS
1,1-GPS	4,1 % a. TS
1,1-GPM	50,6 % a. TS.

Dieses von Mannit, Sorbit und Oligomeren befreite Produkt war ein ausgezeichnetes, kaum hygroskopisches und für Diabetiker geeignetes Süßungsmittel.

### Beispiel 4:

5

10

15

20

25

40

45

Die nach Beispiel 1 erhaltene und bereits hydrierte "Isomerisierte Saccharose" wurde mit einer chromatographischen Trennsäule, wie sie in Beispiel 2 vor der Hydrierung verwendet wurde, behandelt, wobei analog etwa 18 kg a. TS der nunmehr hydrierten "Isomerisierten Saccharose" aufgegeben und mit einer Fließgeschwindigkeit von 2 cm/min eluiert wurden. Allerdings war diese Trennsäule jetzt mit einem mit Natriumionen beladenen, starksauren Kationenaustauscherharz beschickt.

Die ersten drei Fraktionen enthielten die Oligomeren und etwa 4 % des 1,1-GPM. In den weiteren Fraktionen 4 bis 8 war der restliche Anteil an 1,1-GPM, der gesamte Anteil an 1,1-GPS und etwa 99 % des 1,6-GPS enthalten, sowie etwa 50 % des Mannits und nur geringe Anteile des Sorbits. Aus den Massenbilanzen ergibt sich für das Produkt der Fraktionen 4 bis 8 ein Gesamtgehalt von GPM und GPS von etwa 97 Gew.%. Die restlichen Anteile an 1,6 GPS, Mannit und Sorbit wurden in den Fraktionen ab Fraktion 9 eluiert.

Im Vergleich mit dem Verfahren gemäß Beispiel 2, nach welchem die chromatographische Trennung mit erdalkalibeladenen Kationenaustauschern durchgeführt wurde, ergibt sich eine bessere Trennung zwischen Disaccharid- und Monosaccharidalkoholen, so daß mehr als 97 Gew.% der gewünschten Disaccharidalkohole im Hauptprodukt gewonnen werden können, während bei mit Calciumionen beladenen Kationenaustauschern die Ausbeute bei etwa 85 % liegt. Überraschenderweise ergibt sich auch noch der weitere Vorteil, daß mehr als 90 % des als verwertbares Nebenprodukt entstandenen Sorbits mit einer Reinheit von mehr 98 % gewonnen werden kann.

Die Produktzusammensetzung war wie folgt:

1,6-GPS	46,2 % a. TS
1,1-GPS	4,1 % a. TS
1,1-GPM	49,6 % a. TS.

### Beispiel 5:

Es wurde analog Beispiel eine chromatographische Trennung nach der Hydrierung durchgeführt, wobei jedoch jetzt eine Zeolith-Trennanlage entsprechend Beispiel 3 eingesetzt wurde. Hydrierte "Isomerisierte Saccharose" wurde in einer Menge von 15 bis 20 kg (Trockensubstanz) aufgetragen und mit entionisiertem Wasser eluiert.

Die Analyse der erhaltenen Fraktionen zeigt, daß Mannit, Sorbit und Oligomere sich vollständig in den ersten 5 Fraktionen befinden. Außerdem sind darin auch etwa 5 % des GPM-Anteils enthalten. Der restliche GPM, der gesamte 1,1-GPS sowie 1,6-GPS finden sich in den Fraktionen 6 bis 16 wieder.

Somit gelingt es, mehr als 97 % der erwünschten Disaccharidalkohole frei von Sorbit, Mannit und Oligomeren zu gewinnen.

### Beispiel 6:

Zur Kristallisation der die Disaccharidalkohole enthaltenden Fraktionen wird ganz allgemein der Wassergehalt durch Verdampfen entfernt. Hierzu wurden diese Fraktionen z.B. die nach Beispiel 5 erhaltene Fraktion durch Verdampfen unter vermindertem Druck auf 90 bis 95 % Trockensubstanzgehalt aufkonzentriert, auf einer gekühlten Fläche erstarren gelassen und anschließend gemahlen. Es wurde ein feinkörniges, nicht klebendes und freifließendes Produkt erhalten.

Wenn das Süßungsmittel in Lebensmitteln mit einem hohen Trockensubstanzgehalt eingesetzt werden soll, ist es von Vorteil, die Kristallisationsneigung des 1,1-GPM durch Erhöhung des 1,1-GPS zu unterdrükken. Dieses wird mit einer weiteren Art von Bakterienstämmen erreicht, wie das folgende Beispiel zeigt.

### Beispiel 7:

Zur Herstellung dieses Biokatalysators wurden von einer Abimpfung des Stammes *Pseudomonas mesoacidophila* MX-45 (Ferm 11808) Zellen mit 10 ml eines sterilen Nährsubstrates aus 8 kg Dicksaft von einer Zuckerfabrik (Trockensubstanzgehalt = 65 %), 2 kg Maisquellwasser, 0,1 kg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> und 89,9 kg destilliertem Wasser auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt, abgeschwemmt. Diese Suspension dient als Impfgut für eine Schüttelmaschinen-Vorkultur in einem 1-Liter-Kolben mit 200 ml der Nährlosung.

Nach einer 30-stündigen Bebrütung bei 29° C wurden mit je 10 Kolben (Gesamtinhalt 2 Liter) 18 Liter Nährlösung obiger Zusammensetzung in einem 30-Liter-Kleinfermenter beimpft und bei 29° C mit 20 Liter Luft pro Minute und einer Rührgeschwindigkeit von 350 Upm fermentiert.

Nach Erreichen von Keimzahlen über 5 x 10<sup>9</sup> Keimen/ml wurde die Fermentation abgestellt, die Zellen durch Zentrifugation aus der Fermenterlösung abgeerntet, in einer 2%-igen Natriumalginatlösung suspendiert und durch Eintropfen der Suspension in eine 2%-ige Calciumchloridlösung immobilisiert. Die entstandenen Immobilisatkugeln wurden mit Wasser gewaschen. Dieser Biokatalysator ist bei + 4° C mehrere Wochen lagerfähig.

Zur Herstellung von "Isomerisierter Saccharose" wurden die derart erhaltenen immobilisierten Zellen von *Pseudomonas mesoacidophila* MX-45 (Ferm 11808) in einen temperierbaren Säulenreaktor gefüllt, auf etwa 25 bis 30° C temperiert und mit einer Saccharoselösung mit etwa 35 bis 45 % TS-Gehalt kontinuierlich durchströmt. Die Fließgeschwindigkeit wurde dabei so eingestellt, daß mindestens 97 % der eingesetzten Saccharose umgelagert wurden.

Eine HPLC-Analyse der aus dem Säulenreaktor austretenden "Isomerisierten Saccharose" ergab folgende Zusammensetzung:

S	ı	3	
_	ľ	_	

40

Fructose	0,2 % a. TS
Glucose	0,2 % a. TS
Saccharose	1,0 % a. TS
Isomaltulose	12,5 % a. TS
Isomaltose	0,2 % a. TS
Trehalulose	85,7 % a. TS
Oligomere (DP > 3)	0,2 % a. TS

Die derart hergestellte "Isomerisierte Saccharose" wurde analog Beispiel 1 zunächst von der nicht hydrierfähigen Rest-Saccharose befreit und an Raney-Nickel bei etwa 80° C mit Wasserstoffgas unter Druck bei 8 bis 12 MPa kontinuierlich hydriert.

Nach Nickel-Abtrennung und Reinigung durch Ionenaustausch hatte die unter neutralen Bedingungen hydrierte "Isomerisierte Saccharose" die folgende Zusammensetzung:

:	)	l	,
-	1	ľ	

Mannit	0,4 % a. TS
Sorbit	1,0 % a. TS
1,1-GPM	57,7 % a. TS
1,1-GPS	34,4 % a. TS
1,6-GPS	6,4 % a. TS
hydrierte und nicht-hydrierte Oligomere	0,2 % a. TS

Um die hydrierten und nicht hydrierten Oligomeren sowie Sorbit durch chromatographische Trennung aus dem Produkt zu entfernen, wurde die chromatographische Trennung nach der Hydrierung mit einer chromatographischen Trennsäule gemäß Beispiel 4, also mit einem mit Natrium- bzw. Kaliumionen beladenen starksauren Kationenaustauscherharz durchgeführt.

Die Analyse der erhaltenen Fraktionen zeigt, daß die ersten 3 Fraktionen die Oligomeren und ca. 4 % des GPM enthalten. In den Fraktionen 4 bis 8 ist der restliche GPM, der gesamte 1,1-GPS und etwa 99 % des 1,6-GPS sowie etwa 50 % des Mannits enthalten. Der restliche 1,6-GPS sowie Sorbit und Mannit werden in den Fraktionen ab Nr. 9 eluiert.

#### o Beispiel 8:

15

20

30

Zur Feststellung der relativen Süßkraft wurden in einem Dreieckstest von jeweils 15 Versuchspersonen folgende Lösungen miteinander verglichen:

- a) Zwei 7 %ige Saccharoselösungen gegen eine 15,5 %ige Lösung des neuen Süßungsmittels gemäß Beispiel 3.
- b) Zwei 7 %ige Saccharoselösungen gegen eine 17,5 %ige Lösung dieses neuen Süßungsmittels.
- c) Zwei 7 %ige Saccharoselösungen gegen eine 18,5 %ige Lösung dieses neuen Süßungsmittels.

Beim Test a) wurde von sechs Personen das neue Süßungsmittel herausgefunden: Kein statistisch gesicherter Unterschied zu den Saccharoselösungen.

Beim Test b) wurde von zwölf Personen das neue Süßungsmittel als "süßer" herausgefunden: Statistisch gesicherter Unterschied mit p = 0.99.

Beim Test c) wurde ebenfalls von zwölf Personen das neue Süßungsmittel als "süßer" herausgefunden: Statistisch gesicherter Unterschied mit p = 0,99.

Die Süßkraft des erfindungsgemäßen Süßungsmittels beträgt 45 % der Saccharose. Zur Anhebung der Süßkraft läßt sich das neue Süßungsmittel mit Fructose, Xylit, Saccharin, Cyclamat, Aspartam oder Acesulfam-K mischen.

### Beispiel 9:

Zur Herstellung von Speiseeis mit dem neuen Süßungsmittel wurden 22,1 kg süße Sahne (40 % Fett i. Trockenmasse), 58,1 kg Vollmilch (3,7 % Fett i.T.) und 4,5 kg Magermilchpulver mit 15 kg des Süßungsmittels gemäß Beispiel 3 und 0,3 kg Stabilisator vermischt, homogenisiert und sterilisiert. Nach der Sterilisation wurden 53 g fein gemahlener Phenylalaninasparaginsäuremethylester der Eismasse zugesetzt, verrührt, aufgeschlagen und gefroren. Das Produkt hat die gleiche Süße und den gleichen Geschmack, wie mit 15 kg Zucker hergestelltes Speiseeis.

Bei Frucht-Eiskrem ist es sogar von Vorteil, auf eine Aufsüßung zu verzichten, da das neue Süßungsmittel den Fruchtgeschmack wesentlich besser zur Geltung bringt.

#### Beispiel 10:

40

Zur Herstellung einer kalorienarmen Erdbeerkonfitüre wurden 1 kg zerkleinerte Erdbeeren zusammen mit 1 kg des neuen Süßungsmittels gemäß Beispiel 3 und 8 g eines mittelveresterten Pektins mit 150° SAG-USA (Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 13, S. 180) sowie 7 g Weinsäure, drei Minuten lang gekocht und in vorbereitete Gläser abgefüllt.

Ein Vergleich mit einer mit Zucker hergestellten Konfitüre zeigte keinen Unterschied bezüglich Konsistenz, die Süße war etwas geringer, dafür jedoch der Erdbeergeschmack spürbar stärker. Nach Lagerung von sechs Monaten Dauer zeigte sich keine Kristallisationsneigung des Süßungsmittels.

### Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung eines Süßungsmittels dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) in einem ersten Verfahrensschritt Saccharose enzymatisch in ein als "isomerisierte Saccharose" bezeichnetes Saccharidengemisch mit einem Disaccharidanteil von mehr als 85 Gew.% umwandelt,
  - b) in einem zweiten Schritt die "isomerisierte Saccharose" von nicht isomerisierter Restsaccharose durch enzymatische und/oder H<sup>+</sup>-katalysierte Spallung befreit,
  - c) in einem weiteren Verfahrensschritt die "isomerisierte Saccharose" katalytisch hydriert, wobei vorzugsweise

50

- d) entweder vor oder nach der katalytischen Hydrierung das erhaltene Gemisch einer chromatographischen Trennung unterworfen wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die enzymatische Umwandlung der Saccharose mit Bakterienstämmen aus der Gruppe von Protaminobacter rubrum (CBS 574.77), Serratia plymuthica (ATCC 15928), Serratia marcescens (NCIB 8285), Leuconostoc mesenteroides (NRRL-B 512 F (ATCC 1083a)) und Erwinia rhapontici (NCPPB 1578) durchführt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die enzymatische Umwandlung der Saccharose mit Bakterien der Art Pseudomonas mesoacidophila oder Agrobacterium radiobacter in wässriger Lösung durchführt.
  - Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Saccharose mit den Bakterienstämmen Pseudomonas mesoacidophila MX-45 (Ferm 11808) oder Agrobacterium radiobacter MX-232 (Ferm 12397) durchführt.
  - 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die chromatographische Trennung zur Entfernung der in der Mischung enthaltenen Oligosaccharidalkohole und/oder Monosaccharidalkohole an mit Natrium-, Kalium- oder Calcium-lonen beladenen, starksauren Kationenaustauscherharzen oder an Zeolithen mit einem Si/Al-Verhältnis > 50 durchführt.
  - 6. Süßungsmittel, insbesondere hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gemisch aus

10 bis 50 Gew.% 6-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,6 GPS)
2 bis 20 Gew.% 1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,1 GPS)
30 bis 70 Gew.% 1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit (= 1,1 GPM) enthält.

- 7. Süßungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 25 bis 50 Gew.% (= 1,6 GPS)
  2 bis 20 Gew.% (= 1,1 GPS)
  35 bis 60 Gew.% (= 1,1 GPM)
  enthält.
- Süßungsmittel, insbesondere hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 und 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gemisch aus
  bis 10 Gew.% 6-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,6 GPS)
  bis 40 Gew.% 1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,1 GPS)
  bis 60 Gew.% 1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit (= 1,1 GPM)
  - 9. Süßungsmittel nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es geringe Mengen Mannit, Sorbit, hydrierte oder nicht hydrierte Oligosaccharide (DP ≥ 3) oder Gemische dieser enthält.
- 45 10. Verwendung von Süßungsmitteln nach einem der Ansprüche 7 bis 9 in fester oder flüssiger Form als Süßungsmittel für Nahrungs- und Genußmittel.

50

40

enthält.

15

20

25

£



### EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 93 12 0934

	EINSCHLÄGIG	E DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebli	ents mit Angabe, soweit erforderlich, chen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL5)
X	ALIMENTA Bd. 19, Nr. 1 , 198 Seiten 5 - 16 SCHIWECK 'Palatinit technologische Eige palatinithaltiger L * das ganze Dokumer	: - Herstellung, enschaften und Analytik ebensmittel'	1,2	C12P19/24 C12S3/02 A23L1/236 A23L1/09 //A23L1/06, A23G9/04, C07H15/04,
Y A			5 6-10	C07H3/04, (C12P19/24, C12R1:01,1:18,
Y	1985	261)(1735) 18. Januar (SHOWA DENKO K.K.) 13.	5	1:38,1:425,
Y	Darstellung aus Sac Reduktion zu	ranosyl-D-fructose : charose und ihre vranosyl-D-glucitol'	1,2,5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C12P A23L
Y	EP-A-0 152 779 (BAY * das ganze Dokumer	/ER AG) 28. August 1985	1,2,5,6	
Y,D	EP-A-0 109 009 (SUDDEUTSCHER-ZUCKE 23. Mai 1984 * das ganze Dokumer	ER-AKTIENGESELLSCHAFT)	1,2,5,6	•
Y	FR-A-2 179 966 (SUI November 1973 * Beispiele Seiten	DDEUTSCHE-ZUCKER AG) 23	1,2,5,6	5
		_/		
Der vo	rliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchement	Abschlaßdatum der Recherche 26 August 1004	Ca	Pritier
X:von Y:von	DEN HAAG  KATEG RIE DER GENANNTEN i besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindun; eren Verbfientlichung derseiben Kate anologischer Hintergrund	tet E: kiteres Patent nach dem An g mit einer D: in der Anmele gorie L: aus andern G	zugrunde liegende dokument, das jed neidedatum veröffe lung angeführtes I ünden angeführte:	entlicht worden ist Ookument

### EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeddung EP 93 12 0934

tegorie	Kennzeichnung des Dokun der maßgebl	nents mit Angabe, soweit erforderlich ichen Teile	, Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL5)
	EP-A-0 483 755 (MI Mai 1992 * das ganze Dokume	TSUI SUGAR CO LTD) 6. nt *	1,3,4	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Der vo	rliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchement DEN HAAG	Abschließdatun der Recherche	C	Prefer C
X : von Y : von ande	CATEGORIE DER GENANNTEN besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindun rer veröffentlichung dersebben Kate neologischer Hintergrund	tet E: älteres Pate nach dem A g mit einer D: in der An gyorie L: aus andern		heorien oder Grundsätze h erst am oder liicht worden ist kument bokument

O FORM 15th that (Poster)

		*. 1
		i.
		·

## WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGE Internationales Büro



(51) Internationale Patentklassifikati n 6:

A23G 3/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

DF

WO 97/30598

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

28. August 1997 (28.08.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/00854

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Februar 1997 (21.02.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 06 968.8

24. Februar 1996 (24.02.96)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen.

GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, IL, JP, MX, NZ, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]: Mannheim/Ochsenfurt, Maximilianstrasse 10, D-68165 Mannheim (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILLIBALD-EITLE, Ingrid [DE/DE]; Arzheimer Strasse 36, D-76829 Landau (DE). DEGELMANN, Hanspeter [DE/DE]; Apostelbräustrasse 19, D-67549 Worms (DE). KOWALCZYK, Jörg [DE/DE]; Frankenstrasse 4, D-67248 Bockenheim (DE). KUNZ, Markwart [DE/DE]; Kernerstrasse 8, D-67550 Worms (DE). MUNIR, Mohammad [DE/DE]; Am Kinderbach 1, D-67271 Kindenheim (DE). RAPP, Knut, M. [DE/DE]: Im Kemer 16, D-67591 Offstein (DE).
- (74) Anwälte: GLEISS, Alf-Olav usw.; Maybachstrasse 6A, D-70469 Stuttgart (DE).
- (54) Title: CARAMELS CONTAINING A SWEETENER
- (54) Bezeichnung: KARAMELLEN ENTHALTEND EIN SÜSSUNGSMITTEL
- (57) Abstract

The invention relates to caramels, especially hard and soft caramels, which contain a sweetener of 1-O-α-D-glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS), especially 6-O-α-D-glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS), 1-O-α-D-glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS) and 1-O-α-D-glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GP glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM), and the use of this sweetener in caramels, especially pharmaceutically active caramels.

### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Karamellen, insbesondere Hart- und Weichkaramellen, die ein Süßungsmittel aus 1-O-α-D-Glucopyranosyl-Dsorbit (1,1 GPS), insbesondere 6-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS), 1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS) und 1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM) enthalten sowie die Verwendung dieses Süßungsmittels in Karamellen, insbesondere pharmazeutisch wirksamen Karamellen.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑŬ	Australien	GE	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados			NO	
BE		GR	Griechenland	NZ NZ	Norwegen Neuseeland
	Belgien	HU	Ungarn		
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
ВJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanica	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 97/30598 PCT/EP97/00854

Karamellen enthaltend ein Süßungsmittel

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Süßungsmittel enthaltende insbesondere zuckerfreie Weich- und Hartkaramellen, sowie die Verwendung des Süßungsmittels in diesen Karamellen.

Die EP-A2 0 303 295 beschreibt eine Hartkaramelle, die Meso-Erythrit als Hauptkomponente sowie weitere Saccharide wie Saccharose, Glucose. Malzsirup, Fructose, Isomaltulose und Isomaltose enthält. Die US-Patentschrift Nr. 4,587,119 beschreibt die Verwendung von Isomaltulose als Saccharoseersatz in bestimmten Nahrungsmitteln und pharmazeutischen Produkten. Die US-Patentschrift Nr. 4,971,798 offenbart Hartkaramellen, die hydrierte Isomaltulose enthalten. Hydrierte Isomaltulose ist ein nahezu äquimolares Gemisch aus  $6-0-\alpha-D$ -Glucopyranosyl-Dsorbit (= 1,6 GPS) und dem stereoisomeren 1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (= 1,1 GPM). Hydrierte Isomaltulose wird hergestellt, indem Saccharose enzymatisch isomerisiert wird, die entstandene Isomaltulose von den weiteren Bestandteilen, wie zum Beispiel Trehalulose und Isomaltose, abgetrennt wird, und die Isomaltulose zu 1,6-GPS und 1,1-GPM hydriert wird, wobei 1,1 GPM als Dihydrat auskristallisiert. Die in den genannten Hartkaramellen verwendete hydrierte Isomaltulose zeichnet sich also durch ein recht aufwendiges Herstellungsverfahren

sowie zudem durch verbesserungsfähige Löslichkeit, Süßkraft und Rekristallisationsneigung aus.

Das der Erfindung zugrundeliegende technische Problem besteht daher darin, Karamellen bereitzustellen, die die vorgenannten Nachteile überwinden, das heißt, insbesondere ein verbessertes Löslichkeitsverhalten, höhere Süßkraft und geringere Rekristallisationsneigung aufweisen.

Die Lösung dieses technischen Problems wird durch die Bereitstellung der im Hauptanspruch genannten Karamellen gelöst, insbesondere durch die Bereitstellung von Karamellen, die als Süßungsmittel 1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,1 GPS) enthalten. Derartige Karamellen zeichnen sich durch ein verbessertes Löslicheitsverhalten und verbesserte Süßkraft aus. Insbesondere betrifft die Erfindung Karamellen, die als Süßungsmittel ein Süßungsmittel-6-0-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit gemisch aus  $1-O-\alpha-D-Glucopyranosyl-D-sorbit$ (= 1, 6 GPS),(= 1, 1 GPS)und 1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit (= 1,1 GPM) enthalten. 1,1 GPM kann dabei wasserfrei oder in Form seines Dihydrats vorliegen.

Derartige Karamellen weisen also als Süßungsmittel 1,1 GPS beziehungsweise ein Gemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM auf und enthalten somit vorzugsweise nur nicht-kariogene, kalorienarme und diabetikergeeignete Süßungsmittel. Zudem verringert 1,1-GPS die Rekristallisationsneigung des 1,1-GPM. Die erfindungsgemäßen Karamellen weisen insbesondere aufgrund ihres 1,1 GPS-Gehaltes eine gegenüber

hydrierter Isomaltulose (auch Isomalt genannt) erhöhte Löslichkeit und Süßkraft auf. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Karamellen in ihrer Lösegeschwindigkeit zwischen der von herkömmlichen Zucker und hydrierte Isomaltulose enthaltenden Karamellen liegen. Die erfindungsgemäßen Karamellen erweitern also in vorteilhafter Weise das Spektrum der für die unterschiedlichsten Zwecke und Anforderungen zur Verfügung stehenden Karamellen. Die erfindungsgemäßen Karamellen sind ebenso wie hydrierte Isomaltulose enthaltende Karamellen nicht-hygroskopisch und aufgrund ihres 1,1 GPS Gehaltes verbessert lagerfähig. Schließlich beruht ein weiterer Vorteil auf der Variabilität des verwendeten Süßungsmittelgemisches, sich durch Variation der Mengenanteile von 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM Karamellen mit unterschiedlicher Textur, Oberflächenstruktur und Löslichkeitsverhalten herstellen lassen. Diese besonderen Eigenschaften machen erfindungsgemäße Karamellen unerwarteterweise besonders geeignet zur Applikation von pharmazeutischen Wirkstoffen, deren Freigabe im Mund- und Rachenraum kontinuierlich und schnell einsetzend erfolgen soll. Die erfindungsgemäßen Karamellen ermöglichen aufgrund des geschilderten Löslichkeitsverhaltens eine im Vergleich zu zuckerhaltigen Karamellen lang anhaltende, kontinuierliche Wirkstoffreigabe, die, im Unterschied zu Isomaltulose enthaltenden Karamellen, hydrierte sehr schnell einsetzt. Im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung sind unter pharmazeutischen Wirkstoffen Wirkstoffe zu verstehen, die einen erwünschten physiologischen Effekt auf den menschlichen oder tierischen Körper ausüben und der Prophylaxe oder Therapie von Krankheitsbildern oder Mangelerscheinungen dienen.

Schließlich lassen sich die erfindungsgemäßen das vorgenannte Gemisch enthaltenden Karamellen einfacher und kostengünstiger herstellen, da das in ihnen enthaltene Süßungsmittelgemisch vergleichsweise einfach zu erhalten ist. Bei der Herstellung von Karamellen, die hydrierte Isomaltulose enthalten, muß nämlich nach Isomerisierung des Ausgangsmaterials, also der Saccharose, erst eine Abtrennung der erhaltenden Isomaltulose von Trehalulose und Isomaltose erfolgen. Dies kann erfindungsgemäß unterbleiben, da das verwendete Süßungsmittelgemisch direkt aus dem Isomerisierungsprodukt, also Trehalulose, Isomaltulose und Isomaltose, gewonnen wird. Die erfindungsgemäßen Karamellen lassen sich auch schonender herstellen, da die das Süßungsmittelgemisch enthaltende Schmelze geschmeidiger ist und daher eine schonendere und leichtere Verarbeitung der empfindlichen Wirk- und/oder Aromastoffe bei niedrigen Temperaturen möglich ist. Auch die Prägetemperaturen können vermindert werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, daß die Karamellen mindestens 1 Gew.-% 1,1 GPS beziehungsweise ein Süßungsmittelgemisch enthalten, das mindestens 1 Gew.-% 1,1 GPS enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Süßungsmittelgemisches.

Die erfindungsgemäßen Karamellen können zusätzlich Zucker, wie Saccharose enthalten, oder, besonders bevorzugt, zuckerfrei und damit akariogen sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Karamelle bereitgestellt, die ein Süßungsmittelgemisch enthält, das 10 bis 50 Gew.-% 1,6 GPS, 2 bis 20 Gew.-% 1,1 GPS und 30 bis 70 Gew.-% 1,1 GPM enthält (bezogen auf die Gesamttrockensubstanz des Süßungsmittelgemisches). Eine besonders wirkungsvolle Reduktion der Rekristallisationsneigung des 1,1 GPM erhält man durch die Verwendung eines Süßungsmittelgemisches in den erfindungsgemäßen Karamellen, das 5 bis 10 Gew.-% 1,6 GPS, 30 bis 40 Gew.-% 1,1 GPS und 45 bis 60 Gew.-% 1,1 GPM enthält (bezogen auf die Gesamttrockensubstanz des Süßungsmittelgemisches).

Erfindungsgemäß ist auch vorgesehen, daß das in den Karamellen enthaltende Süßungsmittel zusätzlich Zuckeralkohole, insbesondere Maltit, hydrierte Stärke Hydrolysate (HSH), Erythrit, Sorbit, Xylit, Lactit und/oder Mannit enthält. Mannit kann in bevorzugter Weise in einer Menge von 0,4 bis 4 Gew.-% und Sorbit in einer Menge von 1 bis 9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamttrockensubstanz des Süßungsmittels, verwendet werden.

Schließlich kann auch in besonders bevorzugter Weise vorgesehen sein, 1,1 GPS beziehungsweise dem Süßungsmittelgemisch einen oder mehrere pharmazeutisch aktive Wirkstoffe, Farbstoffe, Intensivsüßstoffe, Füllstoffe, Geschmacksstoffe, Fettersatzstoffe und/oder eine organische Säure zuzusetzen.

Insbesondere kann also vorgesehen sein, den erfindungsgemäßen Karamellen medizinisch wirksame Substanzen zuzusetzen, wie beispielsweise Anti-

histamine, Antibiotika, Fungizide, Mikrobizide, Hexylresorcin, Dextromethorphan hydrobromid, Menthol, Nicotin, Coffein, Vitamine, Mentholeukalypthus, Benzocain, Cethylpyridinium, Fluoride, Phenylpropanolamin oder andere pharmazeutisch wirksame Substanzen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Geschmacksstoffe können künstliche Substanzen oder beispielsweise aus Pflanzen oder Früchten gewonnene Öle wie beispielsweise Zitrusöl oder Fruchtessenzen sein. Demgemäß können Öle aus Menthol, Eukalypthus, Pfefferminz und andere Aromen verwendet werden. Die Geschmacksstoffe werden in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Karamellen, zugegeben.

Erfindungsgemäß kann auch vorgesehen sein, den erfindungsgemäßen Karamellen Intensivsüßstoffe zur Erhöhung der Süßkraft zuzufügen, wie Aspartam, Cyclamat, Acesulfam-K, Saccharin, Sucralose, Alitame, Neohesperidin DC, Stevioside, Thaumatin oder ähnliche.

Schließlich können auch Bindemittel, beispielsweise aus der Gruppe der Alginate, Gelatine, Zellulose oder Pflanzengummis verwendet werden.

Als Farbstoffe kommen synthetische oder natürliche Farbstoffe in Betracht. Als synthetischer Farbstoff kann beispielsweise Erythrosin, Indigo Carmine, Tartrazin oder Titandioxid verwendet werden, während natürliche Farbstoffe beispielsweise Karotinoide (zum Beispiel ß-Karotin), Riboflavine, Chlo-

rophyll, Anthocyane (Rote Beete), Betanin oder ähnliches sein können. Im Fall der Verwendung von synthetischen Farbstoffen werden typischerweise 0,01 bis 0,03 Gew.-% an Farbstoff eingesetzt, während im Fall natürlicher Farbstoffe 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Karamelle) verwendet werden.

Als Füllstoffe können beispielsweise Polydextrose oder Inulin dienen.

Als Fettersatzstoffe kommen beispielsweise Caprenin, Salatrim oder Olestra in Betracht.

Als organische Säuren können beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Ascorbinsäure oder ähnlich wirkende, lebensmittelverträgliche Säuren eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß kann die Karamelle als Hart- oder Weichkaramelle ausgeführt sein. Eine Hartkaramelle ist ein amorphes Produkt, das durch die Evaporation von Wasser aus einem Zuckergemisch oder Zuckeraustauschstoffgemisch entsteht, indem dieses zu einem Trockensubstanzgehalt von nicht weniger 95 Gew.-% konzentriert wird. Derartige Hartkaramellen können satzweise, kontinuierlich oder durch Schmelzextrusion hergestellt werden. Die Hartkaramellen können in geprägter oder gegossener Form vorliegen und gegebenenfalls Füllungen, beispielsweise Maltitsirup enthalten. Die Erfindung betrifft daher beispielsweise Hartkaramellen, die das vorgenannte Süßungsmittelgemisch in einer Menge von 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 99 Gew.-%, einen

Geschmackstoff in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, einen Intensivsüßstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, eine organische Säure in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Karamelle), Wasser und, qeqebenenfalls bei Verwendung als medizinisch aktive Hartkaramelle, einen medizinischen Wirkstoff in einer Menge von 1,0 bis 15 mg pro Einheit enthalten. Die Erfindung betrifft auch Hartkaramellen, die 50 bis 98 Gew.-% Süßungsmittelgemisch, 0,05 bis 0,3 Gew.-% Geschmackstoff, 0,05 bis 0,25 Gew.-% Intensivsüßstoff, 0,2 bis 2,5 Gew.-% organische Säure (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Karamelle), Wasser und, gegebenenfalls im Falle einer medizinisch aktiven Hartkaramelle, 0,05 bis 25 mg pro Einheit medizinisch aktiven Wirkstoff enthalten.

Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung von 1,1 GPS beziehungsweise eines Süßungsmittelgemisches aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM in einer Karamelle zur Verbesserung der Wirkstoff- und/oder Aromenfreigabe, zur Erhöhung der Süßkraft und Erzielung einer verbesserten Textur sowie zur Verringerung der Rekristallisationsneigung. Die durch die Anwesenheit von 1,1 GPS erhöhte Löslichkeit des Süßungsmittelgemisches und damit der Hartkaramelle führt unter anderem zu einer subjektiv höheren Süßkraft sowie zu einer beschleunigten Wirkstoff- und Aromenfreigabe. 1,1 GPS reduziert zudem die Rekristallisationsneigung des im Süßungsmittelgemisch ebenfalis enthaltenden 1,1 GPM und verbessert somit die Lagerfähigkeit und Textur der erfindungsgemäßen Karamellen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die Figur 1 zeigt eine Auflösekinetik von Hartkaramellen, die das erfindungsgemäß verwendete Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM enthalten im Vergleich zu Hartkaramellen, die Isomalt (hydrierte Isomaltulose) oder Saccharose- und Glucosesirup enthalten.

Die Figur 2 zeigt eine Auflösekinetik von Weichkaramellen, die das erfindungsgemäß verwendete Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM enthalten im Vergleich zu Weichkaramellen, die Isomalt (hydrierte Isomaltulose) enthalten.

### Beispiel 1:

Herstellung von Weichkaramellen (Fruchtgeschmack), enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM.

### Rezeptur

Süßungsmittelgemisch (45,3 Gew% 1,6 GPS, 4,1 Gew% 1,1 GPS und 50,6 Gew% 1,1 GPM, bezogen auf die Trockensubstanz)	32	kg
Raftilose L 95 (80 % TS, Fructooligosac-charide)		kg
Wasser	5	kg
Gelatine 120 Bloom (40 %)	3,6	kg
Pflanzenfett (34 bis 36°C Sp)	6	kg
Emulgator	0,8	kg
Zitronensäure (Monohydrat)	0,7	ka

- 10 -

Aroma (Zitrone)

0,1 kg

### Herstellung

24 kg Süßungsmittelgemisch, Raftilose L 95 und Wasser werden in einem Satzkocher auf 132°C bis 136°C (je nach gewünschter Konsistenz) gekocht, die Gelatinelösung, Pflanzenfett, Emulgator und Zitronensäure und das restliche Süßungsmittelgemisch (8 kg) in der angegebenen Reihenfolge zugegeben und bei hoher Geschwindigkeit 2 bis 3 Min gemischt, bis eine homogene Masse vorliegt. Zuletzt wird Aroma zugegeben und der Kessel entleert. Vorteilhaft ist das Homogenisieren unter Verwendung eines geeigneten Homogenisators (Homozenter). Die auf 44°C bis 46°C gekühlte Weichkaramellmasse wird dann 5 bis 10 Min gezogen (Temperatur dann 47°C bis 49°C).

Im Gegensatz zu üblichen zuckerfreien Weichkaramellen enthält das oben hergestellte Produkt nur diabetikergeeignete Zutaten.

Die erfindungsgemäßen Weichkaramellen zeichnen sich durch eine geschmeidigere Textur aus.

### Beispiel 2:

Herstellung von medizinisch wirksamen Hartkaramellen (Menthol), enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM.

### Rezeptur

Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM (46,2 Gew.-% 1,6 GPS, 4,2 Gew.-% 1,1 GPS und 49,6 Gew.-% 1,1 GPM, bezogen auf die Trockensubstanz)

Wasser 8 kg
Menthol 0,1 kg
Zitronensäure 0,3 kg
Acesulfam K 25 g

### Herstellung

Das Süßungsmittelgemisch wird mit Wasser im Bonbon-kocher auf 155°C bis 160°C gekocht, 5 Min vollem Vakuum ausgesetzt und nach Abkühlen der Masse auf 110 bis 115°C werden Menthol, Säure und gegebenenfalls auch Süßstoffe zugegeben. Anschließend wird die Masse zu Bonbons geprägt und gekühlt.

Die vorgenannte Rezeptur kann auch auf einer kontinuierlichen Kochanlage (Bosch, Klöckner) verarbeitet werden oder ohne Wasserzusatz in einer Schmelzextrusion zu Bonbons verarbeitet werden. Erfindungsgemäß können sowohl geprägte als auch gegossene Hartkaramellen hergestellt werden.

Die hergestellten Karamellen setzen schnell, kontinuierlich und lang anhaltend Menthol frei.

### Beispiel 3:

Herstellung von gefüllten Hartkaramellen, enthaltend ein Gemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM.

### 1. Hartkaramellmasse

### Rezeptur

Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM (9,8 Gew.-% 1,6 GPS, 39,5 Gew.-% 1,1 GPS und 50,7 Gew.-% 1,1 GPM bezogen auf die Trockensubstanz des Süßungsmittelgemisches)

Wasser

Zitronensäure

0,3 kg
Zitronenaroma

0,03 kg

### Herstellung

Das Süßungsmittelgemisch und Wasser werden im Bonbonkocher bei 155°C bis 160°C gekocht, 5 Min vollem Vakuum ausgesetzt und anschließend Säure und Aroma zugegeben. Die Schmelze wird auf 65°C bis 70°C im Kegelroller abgekühlt.

### 2. Füllung

### Rezeptur

Raftilose L 95 (Fructooligosaccharide)	2,5	kg
Süßungsmittelgemisch (9,8 Gew% 1,6 GPS, 39,5 Gew% 1,1 GPS, 50,7 Gew% 1,1 GPM bezogen auf die Trockensubstanz des Süßungsmit		
telgemisches)	5,9	kg
Wasser	1,5	kg
Zitronensäure	0,09	kg
Zitronenaroma	0,01	kg

### Herstellung

Raftilose L 95 wird mit Wasser auf 80°C erwärmt, darin wird feinpulvriges Süßungsmittelgemisch aufgelöst, nach Abkühlen auf 70°C wird Säure und Aroma

zugegeben und als Füllung im Kegelroller in die plastische Schmelze aus Süßungsmittelgemisch verarbeitet. Die Füllung beträgt ca. 10 bis 15% der Gesamtbonbonmasse.

Die Decke der gefüllten Hartkaramellen ist stabil gegen atmosphärische Wasseraufnahme (gutes Lagerverhalten), die Füllung ist flüssig und wegen Fehlens von Maltitsirup diabetikergeeignet.

In vorgenannter Rezeptur kann das Süßungsmittelgemisch bis zu 90 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, durch einen anderen Zuckeraustauschstoff zum Beispiel Lactit, Maltit, Xylit, Sorbit, Maltitsirup, Erythrit und/oder hydrierte Stärke Hydrolysate (HSH) ersetzt werden. Die flüssige Füllung Raftilose L 95 kann durch einen anderen Zuckeraustauschstoff zum Beispiel Maltitsirup ersetzt werden.

### Beispiel 4:

Auflösekinetik von Hartkaramellen (Saccharidgläser) aus hydrierter Isomaltulose (Isomalt), Saccharose/Glucosesirup und einem Süßungsmittelgemisch aus 1,1 GPS, 1,6 GPS und 1,1 GPM.

Zum Vergleich des Löslichkeitsverhaltens von Karamellen, die Isomalt, Saccharose/Glucosesirup oder ein Süßungsmittelgemisch aus 1,1 GPS, 1,6 GPS und 1,1 GPM enthalten, wurden Auflösekinetiken der Karamellen aufgenommen.

Die Isomalt enthaltenden Hartkaramellen enthielten kein 1,1 GPS (46,3 Gew.-% 1,1 GPM, 48,5 Gew.-% 1,6 GPS, bezogen auf die Trockensubstanz des eingesetz-

ten Rohstoffes). Die Saccharose/Glucosesirup enthaltenden Hartkaramellen enthielten einen Rohstoff aus 100 Teilen kristalliner Saccharose und 80 Teilen Glucosesirup Trockensubstanzgehalt von 80 Gew.-%. 1,1 GPS war in diesen Karamellen ebenfalls nicht enthalten. Die 1,1 GPS enthaltenden Hartkaramellen enthielten 53 Gew.-% 1,1 GPM, 2 Gew.-% 1,1 GPS und 37 Gew.-% 1,6 GPS (bezogen auf die Trockensubstanz eingesetzten Rohstoffes).

Das Auflöseverhalten wurde in einer Lösung gemäß LMBG, § 35 (Lebensmittel- und Bedarfsmittelgesetz) bei 37°C bestimmt. Die Menge an eingesetzten Lösungsmittel und Hartkaramellen wurde so gewählt, daß bei vollständiger Auflösung der Karamellen eine 20%ige Lösung gebildet wird. In Abhängigkeit von der Zeit wurde die Dichtezunahme in der Lösung ermittelt und daraus die Konzentration in g Trockensubstanz pro 100 g Lösung bestimmt.

Die Figur 1 zeigt, daß die 1,1 GPS enthaltenden Hartkaramellen eine erhöhte Löslichkeit gegenüber Karamellen aufweisen, die Isomalt enthalten. Die Auflösezeit für Isomalt-enthaltende Karamellen lag bei 28,5 Min, während die Auflösezeit für 1,1 GPS enthaltende Karamellen bei 24 Min lag. Die 1,1 GPS enthaltenden Karamellen wiesen gegenüber Saccharose/Glucosesirup enthaltenden Karamellen eine reduzierte Löslichkeit auf (Auflösezeit der Saccharose/Glucosesirup enthaltenden Karamellen: 22 Min). Die erfindungsgemäßen Karamellen erweitern daher in vorteilhafter Weise das Spektrum an zur Verfügung stehenden Trägern beispielsweise für die Arzneimit-

telapplikation. Die erfindungsgemäßen Karamellen sind ebenso wie Isomalt-enthaltende Karamellen akariogen und diabetikergeeignet, weisen jedoch eine verbesserte Löslichkeit auf.

Beispiel 5:

Schwellenprüfung

Zur Ermittlung der Intensität der Süßkraft der erfindungsgemäßen Karamellen wurde eine sensorische Analyse in Form einer Schwellenprüfung durchgeführt. Bei diesem Verfahren wurde eine Konzentrationsreihe in steigender Konzentration (0 bis 2,5%ige Lösung), ohne eine Rückverkostung vorzunehmen, sensorisch überprüft und anhand einer Zahlenskala bewertet. Der durch diesen Test ermittelte Schwellenwert gibt die Konzentration der jeweiligen Lösung an, bei der die Grundgeschmacksart "süß" von den Probanden eindeutig erkannt wurde. Dabei wurde eine wässrige Lösung aus einem Süßungsmittelgemisch aus 2 Gew.-% 1,1 GPS, 53 Gew.-% 1,1 GPM und 37 Gew.-% 1,6 GPS (bezogen auf die Trockensubstanz des eingesetzten Gemisches) verwendet.

Proben- Kennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
230196/1	0	0
230196/2	0,5	15
230196/3	1,0	50
230196/4	1,5	35
230196/5	2,0	0
230196/6	2,5	0

### Tabelle 1

Ein analoger Versuch wurde mit Hartkaramellen durchgeführt, die ein Süßungsmittelgemisch der vorstehend genannten Zusammensetzung in steigender Konzentration enthielten. Die Ergebnisse entsprechen exakt denen der vorstehenden Tabelle 1.

Vergleichsweise wurde eine Konzentrationsreihe von Lösungen beziehungsweise Hartkaramellen verkostet, die hydrierte Isomaltulose (Isomalt) (46.3 Gew.-% 1,1 GPM, 48,5 Gew.-% 1,6 GPS, bezogen auf die Trokkensubstanz des eingesetzten Gemisches) enthielten:

Proben- Kennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
230196/7	0	0
230196/8	0,5	10
230196/9	1,0	20
230196/10	1,5	45
230196/11	2,0	25
230196/12	2,5	0

### Tabelle 2

Die Auswertung der Schwellenprüfung zeigt, daß der durchschnittliche Schwellenwert der Isomaltprobe bei einer 1,67%igen Konzentration liegt, während der durchschnittliche Schwellenwert bei den erfindungsgemäßen Karamellen bei einer 1,11%igen Konzentration liegt. Daraus läßt sich entnehmen, daß die Grundgeschmacksart "süß" innerhalb der erfindungsgemäßen Süßungsmittelgemisch-Konzentrationsreihe von den Probanden um ca. 33% früher erkannt wurde, als in der Vergleichsreihe. Die Süßkraft der erfindungsgemäßen Karamellen ist daher stärker als die der Vergleichskaramellen.

### Beispiel 6:

### Paarweise Unterschiedsprüfung

Um die Intensität der Süßkraft der erfindungsgemäßen Karamellen und des darin verwendeten Süßungsmittelgemisches zu bestimmen, wurde eine sensori-

sche Analyse in Form einer paarweisen Unterschiedsprüfung (Duo-Test) durchgeführt. Bei diesem Verfahren wurden die erfindungsgemäßen Produkte (Herstellung aus einem Rohstoff der Zusammensetzung Beispiel 5) im Vergleich zu Isomalt (hydrierte Isomaltulose) (Zusammensetzung wie in Beispiel 5) enthaltenen Produkten im unmittelbaren Vergleich als 10%ige Lösungen sowie als Hartkaramellen verkostet. Mit diesem Test war von den Probanden die Probe mit der höheren Süßintensität zu bestimmen. Um signifikante Ergebnisse zu erhalten, wurde der Duo-Test zweimal mit den gleichen Konzentrationen durchgeführt. Demgemäß erhielt je-Proband zwei Probenpaare bei denen bestimmen hatte, welche der Proben eine stärkere Süßkraft im Geschmack aufweist. Das Rückkosten war dabei erlaubt.

Bei der paarweisen Unterschiedsprüfung hat sich herausgestellt, daß bei einem erstem Probenpaar 80% (8 von 10 Probanden) der beteiligten Probanden die GPS enthaltenden Lösung mit dem 1,1 Süßungsmittelgemisch beziehungsweise die dieses Süßungsmittelgemisch enthaltenden Hartkaramellen als süßer gegenüber Isomalt-Produkten bewertet haben. Bei einem zweiten Probenpaar zeigte sich, daß 90% (9 von 10 Probanden) die 1,1 GPS enthaltende Lösung beziehungsweise die 1,1 GPS enthaltenden Hartkaramellen als süßer empfanden, als die hydrierte Isomaltulose (Isomalt) als Vergleichssubstanz enthaltenden Lösungen beziehungsweise Hartkaramellen.

Aufgrund der Verkostungsergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß die Proben (Lösungen, Hartka-

ramellen), die das erfindungsgemäß verwendete Süßungsmittelgemisch enthalten, eine höhere Intensität der Süßkraft aufweisen, als die Proben, die die Vergleichssubstanz Isomalt (hydrierte Isomaltulose) enthalten.

### Beispiel 7:

Auflösekinetik von Weichkaramellen aus hydrierter Isomaltulose (Isomalt) und aus einem Süßungsmittelgemisch aus 1,1 GPS, 1,6 GPS und 1,1 GPM.

Zum Vergleich des Löslichkeitsverhaltens von Weichkaramellen, die hydrierte Isomaltulose (46,3 Gew.-% 1,1 GPM, 48,5 Gew.-% 1,6 GPS, a.TS) oder ein Süßungsmittelgemisch aus 1,1 GPS, 1,6 GPS und 1,1 GPM (53 Gew.-% 1,1 GPM, 2 Gew.-% 1,1 GPS, 37 Gew.-% 1,6 GPS, a.TS) enthalten, wurden Auflösekinetiken von Karamellen mit in den Tabellen 3 und 4 gezeigten Zusammensetzungen aufgenommen.

Die in der Tabelle 3 aufgeführte Rezeptur stellt die Zusammensetzung der hydrierte Isomaltulose enthaltenden Weichkaramellen dar.

Komponenten	ę.	g-Komponente
1.6-GPS, 1.1-GPM-Gemisch (Typ M)	24,20	96,8
Maltitsirup (75 % TS)	51,30	205,2
Wasser	5,00	20,0
Gelatine 120 Bloom (40 %)	3,55	14,2
Pflanzenfett (ACOPECT 35, Fa. Karlshamns)	5,80	23,2
Emulgator	0,75	3.0
Zitronensäure	0,70	2,8
1.6-GPS, 1.1-GPM-Gemisch	8,40	33,6
Farbe (10%ige Lösung)	0,05	0,2
Aroma	0,25	1,0
Summe	100	400

Tabelle 3

Die nachfolgende Tabelle 4 stellt die Zusammensetzung der erfindungsgemäß 1,1 GPS aufweisenden Weichkaramellen dar.

Komponenten	8	g-Komponente
1.1-,1.6-GPS, 1.1-GPM-Gemisch	24,20	96,8
(Тур М)		
Maltitsirup	51,30	205,2
(75 % TS)		
Wasser	5,00	20,0
Gelatine 120 Bloom	3,55	14,2
(40 %)		
Pflanzenfett	5,80	23,2
(ACOPECT 35, Fa. Karlshamns)		
Emulgator	0,75	3,0
Zitronensäure	0,70	2,8
1.1-,1.6-GPS, 1.1-GPM-Gemisch (Typ PF)	8,40	33,6
Farbe	0,05	0,2
(10%ige Lösung)		
Aroma	0,25	1,0
Summe	100	400

Tabelle 4

**ERSATZBLATT (REGEL 26)** 

In diesem Beispiel wurde das Herauslösen der eingesetzten Süßungsmittel aus den Weichkaramell-Massen mittels eines Laborkneters durchgeführt. Jeder Versuchsansatz umfaßte 40 Gramm Weichkaramellen und 150 Gramm VE-Wasser (vollentsalzt).

Die Temperatur während des Herauslösens betrug 37° C, die Drehzahl des Laborkneters lag bei 10 Upm. Die maximale Versuchszeit betrug 20 Minuten, wobei Proben nach 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 und 20 Minuten entnommen wurden.

Es zeigt sich, daß die Gesamtlösezeit für die hydrierte Isomaltulose aufweisenden Karamellen bei 20 Minuten lag, während die Gesamtlösezeit für die das 1,1-GPS – haltige Gemisch aufweisenden Weichkaramellen bei 16,5 Minuten lag.

In der Tabelle 5 werden die Ergebnisse der Löseversuche in ihrem zeitlichen Ablauf dargestellt.

Süßungs-	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
mittel	min	min	min	min	min	min	min	min	min	min	min
	c[%]	c[%]	c[%]	c[%]	c[%]	c[%]	c[%]	c[%]	c[%]	c[%]	c[%]
1.6-GPS,	0	2,0	3,0	3,8	4,5	5,6	6,3	7,2	8,3	9,4	10,0
1.1-GPM-			Ì	ł				j		[	
Gemisch			Ĺ			<u> </u>					
1.1-,1.6-	0	3,3	4,5	5,5	6,3	7,2	8,3	9,4	10,0	10,0	10,0
GPS	Ì		l	[			1				
1.1-GPM-	1	}	1					İ			
Gemisch		l									

Tabelle 5

## **ERSATZBLATT (REGEL 26)**

Die Figur 2 zeigt, daß die 1,1-GPS enthaltenden Weichkaramellen eine erhöhte Löslichkeit gegenüber Karamellen aufweisen, die hydrierte Isomaltulose enthalten. Die erfindungsgemäßen Weichkaramellen weisen also eine verbesserte Löslichkeit auf, was zu einer verbesserten Initialsüße und einer verbesserten Aromafreisetzung führt.

## Ansprüche

- 1. Karamelle, enthaltend 1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-Sorbit (1,1 GPS).
- 2. Karamelle, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 6-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS), 1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS) und 1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM).
- 3. Karamelle nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Karamelle oder das Süßungsmittelgemisch mindestens 1 Gew.-% 1,1 GPS enthält.
- 4. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 10 bis 50 Gew.-% 1,6 GPS, 2 bis 20 Gew.-% 1,1 GPS und 30 bis 70 Gew.-% 1,1 GPM.
- 5. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 5 bis 10 Gew. 1,6 GPS, 30 bis 40 Gew. -% 1,1 GPS und 45 bis 60 Gew. -% 1,1 GPM.
- 6. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend zusätzlich Sorbit und/oder Mannit.
- 7. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend zusätzlich Farbstoffe, Intensivsüßstoffe, Geschmacksstoffe, Füllstoffe, Fettersatzstoffe und/ oder eine organische Säure.

- 8. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine gefüllte oder ungefüllte Hart- oder Weichkaramelle ist.
- 9. Hartkaramelle nach Anspruch 8, in der das Süßungsmittelgemisch in einer Menge von 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 99 Gew.-%, der Geschmacksstoff in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, der künstliche Süßstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,25 Gew.-% und die organische Säure in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% vorhanden ist.
- 10. Hartkaramelle nach Anspruch 8, in der das Süßungsmittelgemisch in einer Menge von 50 bis 98 Gew.-%, der Geschmacksstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew.-%, der künstliche Süßstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,25 Gew.-% und die organische Säure in einer Menge von 0,2 bis 2,5 Gew.-% enthalten ist.
- 11. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, in der zusätzlich medizinische Wirkstoffe, insbesondere Dextromethorphan, Hexylresorcin/Menthol, Phenylpropanolamin, Dyclonin, Menthol-eukalypthus, Benzocain oder Cetylpyridinium enthalten sind.
- 12. Verwendung von 1,1 GPS, insbesondere eines Gemisches aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM in einer Karamelle, insbesondere einer pharmazeutisch wirksamen Karamelle, zur Verbesserung der Wirkstoff- und/oder Aromenfreigabe, zur Erhöhung der Süßkraft, zur Erzielung einer verbesserten Textur und zur Verringerung der Rekristallisationsneigung.

-25-

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 08. Juli 1997 (08.07.97); eingegangen; ursprüngliche Ansprüche 1-8 und 11 geändert; alle weiteren Ansprüche unverändert (3 Seiten)]

- 1. Hartkaramelle, enthaltend 1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS).
- 2. Hartkaramelle, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus  $6-0-\alpha-D$ -Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS),  $1-0-\alpha-D$ -Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS) und  $1-0-\alpha-D$ -Glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM).
- 3. Hartkaramelle nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Hartkaramelle oder das Süßungsmittelgemisch mindestens 1 Gew.-% 1,1 GPS enthält.
- 4. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 10 bis 50 Gew.-% 1,6 GPS, 2 bis 20 Gew.-% 1,1 GPS und 30 bis 70 Gew.-% 1,1 GPM.
- 5. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 5 bis 10 Gew.-% 1,6 GPS, 30 bis 40 Gew.-% 1,1 GPS und 45 bis 60 Gew.-% 1,1 GPM.
- 6. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend zusätzlich Sorbit und/oder Mannit.

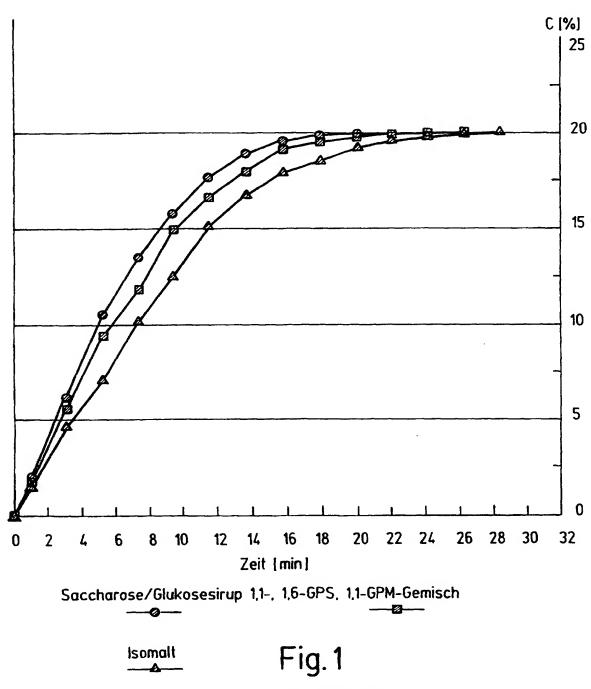
- 7. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend zusätzlich Farbstoffe, Intensivsüßstoffe, Geschmacksstoffe, Füllstoffe, Fettersatzstoffe und/oder eine organische Säure.
- 8. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine gefüllte oder ungefüllte Hartkaramelle ist.
- 9. Hartkaramelle nach Anspruch 8, in der das Süßungsmittelgemisch in einer Menge von 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 99 Gew.-%, der Geschmacksstoff in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, der künstliche Süßstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,25 Gew.-% und die organische Säure in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% vorhanden ist.
- 10. Hartkaramelle nach Anspruch 8, in der das Süßungsmittelgemisch in einer Menge von 50 bis 98 Gew.-%, der Geschmacksstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew.-%, der künstliche Süßstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,25 Gew.-% und die organische Säure in einer Menge von 0,2 bis 2,5 Gew.-% enthalten ist.
- 11. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, in der zusätzlich medizinische Wirkstoffe, insbesondere Dextromethorphan, Hexylresorcin/Menthol, Phenylpropanolamin, Dyclonin, Mentholeukalypthus, Benzocain oder Cetylpyridinium enthalten sind.
- 12. Verwendung von 1,1 GPS, insbesondere eines Gemisches aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM in einer Karamelle, insbesondere einer pharmazeutisch wirk-

# **GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)**

samen Karamelle, zur Verbesserung der Wirkstoffund/oder Aromenfreigabe, zur Erhöhung der Süßkraft, zur Erzielung einer verbesserten Textur und zur Verringerung der Rekristallisationsneigung.

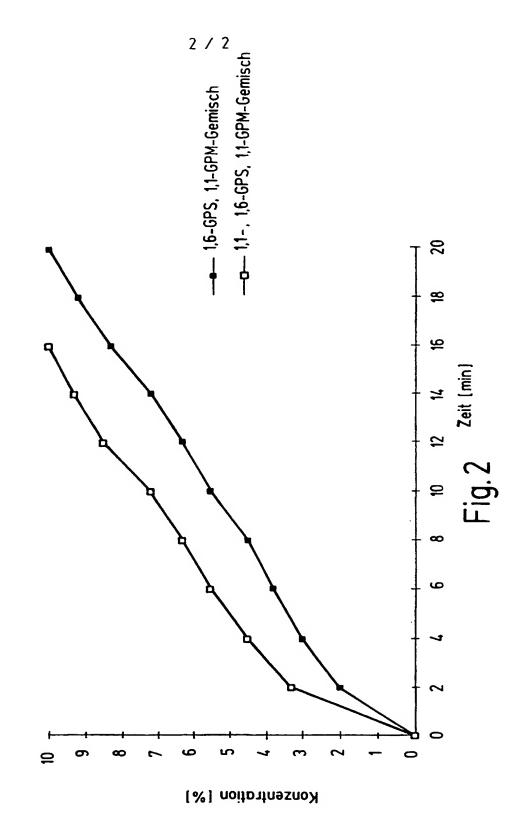
**GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)** 

Auflösekinetik von Saccharidgläsern aus Isomalt, 1,1- u. 1,6-GPS, 1,1-GPM und Saccharose/Glukosesirup



ERSATZBLATT (REGEL 26)

Auflösekinetik von Weichkaramellen aus 1.6-GPS-, 1.1-GPM-Gemisch und 1.1-, 1.6-GPS- und 1.1-GPM-Gemisch



**ERSATZBLATT (REGEL 26)** 

onal	Application No			
T/EP	97/00854			

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A23G3/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A23G IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category \* 1-8,12 EP 0 625 578 A (SÜDZUCKER) 23 November Χ 1994 9,10 Y γ see page 1, line 1 - page 2, line 1; claims 6-10; examples 9,10 see page 10, line 24 - line 26 see page 3, line 17 - line 30 see page 3, line 47 - page 4, line 48 see page 5, line 2 - line 11 9,10 EP 0 109 009 A (SÜDDEUTSCHE ZUCKER) 23 May see claims 1,8; example 5 11 NL 9 001 940 A (K. VAN 'T VEER) 1 April Y see page 2, line 22 - line 30; figure -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. \* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed in the art. "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 02.06.97 23 May 1997 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Form PCT/ISA/218 (second sheet) (July 1992)

Fax: (+31-70) 340-3016

Guyon, R

1

Interioral Application No /EP 97/00854

		/EP 97/00854						
C.(Continue	(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT							
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
A	DE 195 23 008 A (GADOT BIOCHEMICAL INDUSTRIES) 4 January 1996 see column 1, line 56 - line 62 see column 3, line 34 - line 43; claims	1						
A	US 4 792 453 A (WRIGLEY) 20 December 1988 see column 3, line 66 - column 4, line 26	1						
A	FR 2 179 966 A (DÜDDEUTSCHE ZUCKER) 23 November 1973 see the whole document	12						
A	US 4 961 935 A (WARNER-LAMBERT COMP.) 9 October 1990 see the whole document							

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

ation on patent family members

ional Application No T/EP 97/90854

	agon on pauli ranary manous	CT/EP	9//00854
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 625578 A	23-11-94	AT 140032 T AU 666073 B AU 6194094 A DE 59303142 D ES 2089691 T JP 7051079 A US 5578339 A	15-07-96 25-01-96 10-11-94 08-08-96 01-10-96 28-02-95 26-11-96
EP 109009 A	23-05-84	DE 3241788 A JP 1744206 C JP 4031673 B JP 59140894 A US 4788145 A	17-05-84 25-03-93 27-05-92 13-08-84 29-11-88
NL 9001940 A	01-04-92	NONE	
DE 19523008 A	04-01-96	CA 2150740 A IT MI951228 A JP 8176184 A NL 1000511 A	27-12-95 27-12-95 09-07-96 02-01-96
US 4792453 A	20-12-88	AU 612367 B AU 1721288 A CA 1329891 A DE 3886895 D DE 3886895 T EP 0314739 A FI 93689 B FI 93689 C JP 2500483 T WO 8808671 A	11-07-91 06-12-88 31-05-94 17-02-94 28-04-94 10-05-89 15-02-95 26-05-95 22-02-90 17-11-88
FR 2179966 A	23-11-73	DE 2307251 A DE 2307299 A AT 330204 B BE 797458 A CA 1003774 A CH 592141 A DE 2217628 B	22-08-74 22-08-74 25-06-76 16-07-73 18-01-77 14-10-77

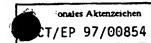
on on patent family members

Ire	ional Application No	
	/EP 97/00854	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2179966 A		JP 1124674 C JP 55108271 A JP 57010720 B NL 7305163 A,B, SE 393808 B SE 405064 B SE 7508323 A US 3865957 A US 3940481 A AT 339506 B CH 590060 A	30-11-82 20-08-80 27-02-82 16-10-73 23-05-77 20-11-78 22-07-75 11-02-75 24-02-76 25-10-77
US 4961935 A	09-10-90	AU 2459688 A CA 1335481 A DE 3888517 D DE 3888517 T EP 0328849 A ES 2050720 T JP 1202255 A	29-06-89 09-05-95 21-04-94 23-06-94 23-08-89 01-06-94 15-08-89

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



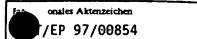


A. KLASS IPK 6	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A23G3/00						
	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen	Klassifikation und der IPK					
	RCHIERTE GEBIETE	7.5					
IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym A23G	abole )					
Recherchier	rte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen,	sowert diese unter die recherchierten Gebie	te fallen				
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (	Name der Datenbank und evtl. verwendete	e Suchbegriffe)				
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angi	abe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.				
X	EP 0 625 578 A (SÜDZUCKER) 23.No 1994	vember	1-8,12				
Y Y	1334		9,10 11				
	siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 2 Ansprüche 6-10; Beispiele 9,10 siehe Seite 10, Zeile 24 - Zeile siehe Seite 3, Zeile 17 - Zeile siehe Seite 3, Zeile 47 - Seite 48 siehe Seite 5, Zeile 2 - Zeile 1						
Y	EP 0 109 009 A (SÜDDEUTSCHE ZUCK 1984 siehe Ansprüche 1,8; Beispiel 5	9,10					
	Name of the second seco						
X weit	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie					
'A' Veröffe aber ni 'E' älteres l	Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Ersnaug zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist						
<ul> <li>X. Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdaum einer anderen im Recherchenbericht genamten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>O. Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,</li> <li>X. Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung von besonderer Bedeutung von besonderen Bedeutu</li></ul>							
cine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist  dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist							
	Abschlusses der internationalen Recherche  3.Mai 1997	Absendedatum des internationalen Rec	therchenberichts				
Name und P	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Bevollmächtigter Bediensteter					
	Fax: (+31-70) 340-2040, 13: 31 631 epo ni,	Guyon, R					

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT



		T/EP 97/00854
C.(Fortsetz)	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowat erforderlich unter Angabe der in Betracht kommer	nden Tale Betr. Anspruch Nr.
Υ	NL 9 001 940 A (K. VAN 'T VEER) 1.April 1992 siehe Seite 2, Zeile 22 - Zeile 30; Abbildung	11
A	DE 195 23 008 A (GADOT BIOCHEMICAL INDUSTRIES) 4.Januar 1996 siehe Spalte 1, Zeile 56 - Zeile 62 siehe Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 43; Ansprüche	1
A	US 4 792 453 A (WRIGLEY) 20.Dezember 1988 siehe Spalte 3, Zeile 66 - Spalte 4, Zeile 26	1
A	FR 2 179 966 A (DÜDDEUTSCHE ZUCKER) 23.November 1973 siehe das ganze Dokument	12
A	US 4 961 935 A (WARNER-LAMBERT COMP.) 9.Oktober 1990 siehe das ganze Dokument	

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

zur selben Patentfamilie gehören

Onales Aktenzeichen
T/EP 97/00854

		.,,	
Im Recherchenberich angeführtes Patentdoku		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 625578	A 23-11-94	AT 140032 T AU 666073 B AU 6194094 A DE 59303142 D ES 2089691 T JP 7051079 A US 5578339 A	15-07-96 25-01-96 10-11-94 08-08-96 01-10-96 28-02-95 26-11-96
EP 109009	A 23-05-84	DE 3241788 A JP 1744206 C JP 4031673 B JP 59140894 A US 4788145 A	17-05-84 25-03-93 27-05-92 13-08-84 29-11-88
NL 9001940	A 01-04-92	KEINE	
DE 19523008	A 04-01-96	CA 2150740 A IT M1951228 A JP 8176184 A NL 1000511 A	27-12-95 27-12-95 09-07-96 02-01-96
US 4792453	A 20-12-88	AU 612367 B AU 1721288 A CA 1329891 A DE 3886895 D DE 3886895 T EP 0314739 A FI 93689 B FI 93689 C JP 2500483 T WO 8808671 A	11-07-91 06-12-88 31-05-94 17-02-94 28-04-94 10-05-89 15-02-95 26-05-95 22-02-90 17-11-88
FR 2179966	A 23-11-73	DE 2307251 A DE 2307299 A AT 330204 B BE 797458 A CA 1003774 A CH 592141 A DE 2217628 B GB 1429334 A	22-08-74 22-08-74 25-06-76 16-07-73 18-01-77 14-10-77 31-10-73 24-03-76
		CA 1003774 A CH 592141 A DE 2217628 B	18-01-77 14-10-77 31-10-73

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichunge

ır selben Patentfamilie gehören

ionales Aktenzeichen /EP 97/00854

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2179966 A		JP 1124674 C JP 55108271 A JP 57010720 B NL 7305163 A,B, SE 393808 B SE 405064 B SE 7508323 A US 3865957 A US 3940481 A AT 339506 B CH 590060 A	30-11-82 20-08-80 27-02-82 16-10-73 23-05-77 20-11-78 22-07-75 11-02-75 24-02-76 25-10-77 29-07-77
US 4961935 A	09-10-90	AU 2459688 A CA 1335481 A DE 3888517 D DE 3888517 T EP 0328849 A ES 2050720 T JP 1202255 A	29-06-89 09-05-95 21-04-94 23-06-94 23-08-89 01-06-94 15-08-89

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/08958 A23G 3/00, A23L 1/236 A1 (43) Internationales

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/03740

(22) Internationales Anmeldedatum: 24. August 1996 (24.08.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 32 396.3

2. September 1995 (02.09.95) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Mannheim/Ochsenfurt, Maximilianstrasse 10, D-68165 Mannheim (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RAPP, Knut, M. [DE/DE]; Im Kerner 16, D-67591 Offstein (DE). WILLIBALD-ETTLE, Ingrid [DE/DE]; Arzheimer Strasse 36, D-76829 Landau (DE).
- (74) Anwälte: GLEISS, Alf-Olav usw.; Maybachstrasse 6A, D-70469 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, IL, JP, MX, NZ, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB,

Veröffentlichungsdatum:

13. März 1997 (13.03.97)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: SUGAR-FREE DRAGEE-LIKE PRODUCTS
- (54) Bezeichnung: ZUCKERFREIE DRAGIERTE PRODUKTE
- (57) Abstract

Sugar-free products, their production and use are disclosed, in particular dragée-like products, their production and use. These products are characterised by containing enriched mixtures of 1-O-α-D-glucopyranosyl-D-mannitol (1,1 GPM) and 6-O-α-D-glucopyranosyl-D-sorbitol (1,6 GPS).

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft verbesserte zuckerfreie Produkte, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere dragierte Produkte, deren Herstellung und Verwendung. Die Produkte zeichnen sich durch ihren Gehalt an angereicherten Gemischen aus 1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM) und 6-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS) aus.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
ΑT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	Lĭ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

### ZUCKERFREIE DRAGIERTE PRODUKTE

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte zukkerfreie Produkte, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere dragierte Produkte, deren Herstellung und Verwendung.

Dragierte Produkte enthalten eine aus Zucker, Zukkeralkoholen, Schokoladearten und/oder anderen Glasuren hergestellte Decke und einen flüssigen, weichen oder festen Kern. Als Kerne werden zum Beispiel Kaugummi-Einlagen, Früchte, Komprimate oder auch pharmazeutische Produkte verwendet. So beschreibt US 4,792,453 einen zuckerfreien beschichteten Kaugummi, dessen Decke hydrierte Isomaltulose enthält. Dieses Kaugummi wird durch Dragieren mit einem Sirup gewonnen, der hydrierte Isomaltulose enthält. In dem Dragiersirup liegt somit  $1-O-\alpha-D-G$ lucopyranosyl-D-mannit (1,1-GPM) und  $6-O-\alpha-D-G$ lucopyranosyl-D-sorbit (1,6-GPS) gelöst in etwa äquimolaren Mengen vor.

Eine Reihe von Verfahren zur Herstellung dragierter Produkte sind ebenfalls bekannt. Im wesentlichen wird zwischen der Weichdragierung, der Hartdragierung und der Suspensionsdragierung unterschieden. Unter Weichdragierung wird das Aufbringen von in Wasser gelösten Sacchariden auf in Bewegung befindliche Kerne verstanden, wobei nach jedem Auftrag mit Saccharid-Pulver abgestreut wird, um die Feuch-

tigkeit zu binden. Durch diese Art der Dragierung entsteht eine weiche Dragée-Decke (EP-A1 625 311). Als nachteilig erweist sich neben der komplizierten verfahrenstechnischen Durchführung die Tatsache, daß die Dosierung des zur Dragierung verwendeten Sirups, also des gelösten Saccharids, und die Dosierung des Pulvers aufeinander abgestimmt werden muß.

Unter Hartdragierung wird ebenso wie bei der Weichdragierung das Aufbringen von in Wasser gelösten Sacchariden auf in Bewegung befindliche Kerne verstanden, wobei jedoch kein Saccharid-Pulver aufgetragen wird, sondern unmittelbar die nichtwässrigen Bestandteile angetrocknet werden. Wie bei Weichdragierung wird eine Vielzahl verschiedener Einzelaufträge (50 bis 120) durchgeführt, zwischen denen mit Warm- oder Kaltluft getrocknet wird, daß unterschiedlich dicke Dragée-Decken hergestellt werden können. Bekannt sind auch Hartdragierungsverfahren mit zwei unterschiedlichen Saccharidlösungen, die nacheinander aufgetragen werden ("dual composition coating"). So wurden in neuerer Zeit Verfahren beschrieben, in denen zunächst Maltit enthaltende Schichten aufgebracht wurden und anschließend der restliche Dragéeaufbau mit Xylit erfolgte (US 5,376,389). Diese Verfahren verwenden jedoch zwei unterschiedliche Saccharide zur Herstellung der aufzutragenden Lösungen und sind dementsprechend kompliziert durchzuführen. Zudem lösen sich Dragierschichten aus Xylit beim Dragiervorgang insbesondere an Ecken und Kanten der beschichteten Kerne leicht ab.

- 3 -

Sowohl im Hartdragier- als auch im Weichdragierverfahren stellt sich beispielsweise bei der Verwendung von hydrierter Isomaltulose zum Dragieren das
Problem der Klebeneigung beim Auftragen der wässrigen Lösungen. Diese Klebeneigung verursacht ein Zusammenkleben des Dragierguts beziehungsweise ein
Anhaften an der Dragierkesselwand.

Eine dritte Möglichkeit zur Dragierung besteht in der Verwendung einer Suspension. Die bisher hauptsächlich nur bei zuckerhaltigen Produkten angewandte suspendierte Mischung besteht aus einer flüssigen Phase (die zum Beispiel Zucker, Reisstärke und Glucose gelöst in Wasser enthält) sowie einer festen Phase, die aus feinen kristallinen Zuckerteilen besteht. Charakteristisch für diese Art der Suspensions-Dragierung ist der getrennte Einsatz unterschiedlicher Saccharide.

Die durch die beschriebenen Verfahren erhaltenen Dragierprodukte neigen aufgrund der Zusammensetzung ihrer Decke und ihres Kernes dazu, während der Lagerung ihre Knusprigkeit zu verlieren. Die Ursache dafür liegt vermutlich in der Diffusion von Feuchtigkeit aus dem Kern in die Decke. Dieser Vorgang führt letztendlich zum ebenfalls unerwünschten Austrocknen der Dragéekerne. Umgekehrt weisen die bekannten Produkte in feuchtwarmer Atmosphäre eine unerwünschte Wasseraufnahme auf, deren Resultat klebrige, weiche und damit für den Verzehr unattraktive Produkte sind.

Auch die bislang im Stand der Technik bekannten nicht-dragierten Produkte sind verbesserungsfähig hinsichtlich ihrer Lagerfähigkeit, Süßkraft oder Löslichkeit. Diese Nachteile beruhen auf Art und Zusammensetzung der für die Herstellung der Produkte verwendeten Saccharide beziehungweie deren Gemische wie zum Beispiel hydrierte Isomaltulose. Hydrierte Isomaltulose entsteht durch Hydrierung von Isomaltulose und enthält die Komponenten 6-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (im folgenden 1,6-GPS genannt) und 1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (im folgenden 1,1-GPM genannt) in einem Verhältnis von annähernd 1 zu 1. Hydrierte Isomaltulose löst sich nur mäßig in Wasser und neigt in gelöster Form bei Auftrag auf zu dragierende Oberflächen zum Verkleben.

Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem liegt somit darin, die vorstehenden Nachteile überwindende Produkte, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung bereitzustellen.

Die Lösung dieses technischen Problems liegt in der Bereitstellung der in den Patentansprüchen gekennzeichneten Saccharidgemische, diese enthaltende Produkte, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung im Lebensmittel-, insbesondere Süßmittel- und Arzneimittelbereich.

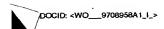
Die Erfindung stellt insbesondere 1,6-GPS angereicherte Gemische aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-%: 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-%: kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-%: 1 Gew.-% (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) sowie 1,1-GPM angereicherte Gemische aus 1,6-GPS und 1,1-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-

% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-% : 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-% : größer 57 Gew.-%, (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei dessen 1,6-GPS/1,1,GPM Gehalt gleich 100% ist) bereit. Die Gemische können je nach Zusammensetzung der für deren Herstellung verwendeten Ausgangssubstanz auch geringe Mengen an Sorbit, Mannit etc. enthalten. Die erfindungsgemäßen Gemische können in besonders vorteilhafter Weise in Lösung oder als Suspension zur Dragierung von Produkten im Süßmittel- beziehungsweise Arzneimittelbereich verwendet werden. Die Gemische können erfindungsgemäß Zusatzstoff, wesentlicher Bestandteil oder im wesentlichen alleiniger Bestandteil verschiedenster Pro-Lebensmittel- oder Arzneimittelbereich sein. Die erfindungsgemäßen 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Gemische lassen sich besonders vorteilhaft aus einer einzigen Grundsubstanz, nämlich hydrierter Isomaltulose herstellen. Aus dieser kommerziell erhältlichen Grundsubstanz lassen sich also erfindungsgemäß zwei Gemische mit jeweils unterschiedlichen Eigenschaften herstellen. Das 1.6-GPS angereicherte Gemisch zeichnet sich gegenüber hydrierter Isomaltulose und dem 1,1-GPM angereicherten Gemisch durch eine erhöhte Löslichkeit und größere Süßkraft aus. Die größere Süßkraft beruht einerseits darauf, daß 1,6-GPS schneller in Lösung geht und damit ein schnelles Süßempfinden auslöst und andererseits auf der objektiv größeren, Verbindung 1,6-GPS eigenen Süßkraft. Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch weist geringere Löslichkeit als hydrierte Isomaltulose auf. Die gezielte Verwendung dieser beiden Gemische in Produkten im Lebensmittel-, Süßmittel- oder Arzneimittelbereich

ermöglicht es, den Produkten eine verbesserte Haltbarkeit und größere Süßkraft zu verleihen sowie deren Herstellungsverfahren zu vereinfachen.

Die Erfindung betrifft insbesondere dragierte Produkte umfassend einen Kern und eine Decke, wobei die Decke wenigstens eine Schicht aus einem 1,6-GPS angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-%: 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-% : kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-%: 1 Gew.-% (bezogen auf die Tockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) und/oder aus einem 1,1-GPM angereicherten Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-% : 99 Gew.-% bis 43 Gew.-%: 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-% : größer 57 Gew.-%, (bezogen auf die Trockensubstanz des zur Herstellung eingesetzten Gemisches aus 1,6-GPS und 1,1-GPM, dessen 1,6-GPS/1,1-GPM Gehalt gleich 100% ist) enthält. Diese Schicht(en) umfassen entweder ausschließlich, gegebenenfalls unter Einschluß von sich aus der Ausgangssubstanz ergebenen Verunreinigungen wie Sorbit oder Mannit, die erfindungsgemäßen Gemische oder die erfindungsgemäßen Gemische enthaltende Zusammensetzungen. Die erfindungsgemäßen dragierten Produkte entweder einen Kern bekannter Zusammensetzung oder einen Kern, der eines oder beide der erfindungsgemäßen 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM angereicherten Gemische umfaßt, sowie eine Decke aus mindestens einer Schicht aus einem der erfindungsgemäßen Gemische, das heißt mindestens einer Schicht aus 1,1-GPM oder 1,6-GPS angereichertem Gemisch.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die dragierten Produkte jeweils mindestens eine, vorzugsweise 25 bis 45 Schichten des 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Gemisches auf. Die derart dragierten Produkte werden durch Schichtenfolgen unterschiedlicher Zusammensetzung umhüllt. Durch Wahl der Reihenfolge und Anzahl der Beschichtungsschritte mit den unterschiedlichen Gemischen lassen sich Produkte mit gewünschten Eigenschaften gezielt herstellen. Erfindungsgemäß kann vorgesehen werden, daß der Kern zunächst mit, insbesondere 25 bis 45, Schichten des 1,1-GPM angereicherten Gemisches umhüllt wird und anschließend auf diese Schichten weitere, insbesondere 25 bis 45, Schichten des 1,6-GPS angereicherten Gemisches aufgetragen werden. Ein derart aufgebautes dragiertes Produkt zeichnet sich aufgrund der höheren Löslichkeit und größeren Süßkraft des die Außenschichten bildenden 1,6-GPS angereicherten Gemisches insgesamt durch höhere Süßkraft im Vergleich zu herkömmlichen mit hydrierter Isomaltulose beschichteten Produkten aus. Ein weiterer Vorteil besteht in dem Vorhandensein der 1,1-GPM angereicherten Schichtenfolge zwischen Kern und Außenschicht, die aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit im Vergleich zu herkömmlicher hydrierter Isomaltulose eine Diffusion von Feuchtigkeit an die Dragee-Oberfläche verhindert. Die Produkte weisen daher eine verbesserte Knusprigkeit und längere Haltbarkeit auf. dringt umgekehrt in feuchtwarmer Atmosphäre weniger Feuchtigkeit aus der Umgebung in den Kern ein, daß auch unter diesen Umständen die Haltbarkeit verbessert ist. Die Erfindung umfaßt jedoch auch eine Ausführung, in der die kernnäheren Schichten



aus 1,6-GPS enthaltendem Gemisch aufgebaut sind, während die Außenschichten 1,1-GPM angereichtertes Gemisch enthalten.

Auch im Arzneimittelbereich spielt die Löslichkeit von Produkten oder, im Falle dragierter Produkte, von deren Decken vielfach eine bedeutende Rolle. Die Löslichkeit der Produkte beziehungsweise Decken beeinflußt unmittelbar die Wirkstoff-Freisetzung und damit auch den Wirkort und die Wirkzeit der applizierten Pharmazeutika. In Fällen, in denen eine raschere Freisetzung der Pharmazeutika erwünscht wird, werden erfindungsgemäß ausschließlich oder vorwiegend 1,6-GPS angereicherte Gemische mit ihrer erhöhten Löslichkeit als Decke oder zur Herstellung des Arzneimittelträgers verwendet. Umgekehrt kann in Fällen, in denen eine langsamere Wirkstoff-Freisetzung erwünscht ist, ausschließlich oder im wesentlichen ein 1,1-GPM angereichertes Gemisch zur Herstellung der Decke beziehungsweise des Arzneimittelträgers verwendet werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines dragierten Produktes, das dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens einmal eine Lösung oder Suspension des 1,6-GPS angereicherten Gemisches und/oder zeitlich davor oder anschließend eine Lösung oder Suspension des 1,1-GPM angereicherten Gemisches auf den Kern aufgetragen wird und vor dem Auftragen jeder Schicht das Lösungsmittel verdampft wird. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, daß entweder eine Lösung oder, besonders bevorzugt, eine Suspension eines der erfindungsgemäßen Gemische mindestens einmal auf einen Kern aufgetragen wird. Besonders bevorzugt ist das mehr-

malige Auftragen, so daß die Decke mehrere Schichten umfaßt. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, in dem Schichten beider erfindungsgemäßen Gemische nacheinander auf den Kern aufgetragen werden. einer Ausführungsform der Erfindung wird vorgesehen, daß jeweils 25 bis 45 Aufträge der Lösung oder Suspension des 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherten Gemisches durchgeführt werden. Je nach gewünschter Eigenschaft des dragierten Produktes können beispielsweise zuerst die Schichten, die das 1,1-GPM angereicherte Gemisch enthalten, aufgetragen werden, die dann von 1,6-GPS angereicherten Schichten überdeckt werden. Die Erfindung umfaßt jedoch auch das Auftragen zunächst von 1,6-GPS angereicherten Schichten, gefolgt vom Auftragen 1,1-GPM angereicherter Schichten. Nach dem Auftragen jeder Schicht wird das Lösungsmittel verdampft, vorzugsweise mit einem Gasstrom, der einen Taupunkt von -15° bis +10°C besonders bevorzugt 0°C aufweist. Das Aufbringen der Suspension beziehungsweise Lösung wird unter Konstanthaltung der Temperatur und unter Vermeidung von Wasserverlusten durchgeführt. Dies kann beispielsweise in einem DRIACOATER 1200 der Firma Driam, Eriskirch, vollautomatisch erfolgen, wobei Suspension durch Schlick-Flachstrahldüsen, Durchmesser 1,5 bis 2,0 mm aufgesprüht wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Gemische, insbesondere die diese Gemische enthaltene Decke der dragierten Produkte, zusätzlich Gummi arabicum in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf die Trockensubstanz der Decke. Die Decke umfaßt er-

findungsgemäß 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-% der Trockensubstanz des dragierten Produktes. Die erfindungsgemäßen Gemische und insbesondere die Decke damit dragierter Produkte können Farbstoffe, insbesondere Titandioxid enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Gemische und daher auch die Decke zusätzlich ein oder mehrere Zuckeraustauschstoffe, insbesondere Xylit, Mannit, Sorbit, Maltit, Lactit oder Erythrit. Erfindungsgemäß ist es auch vorgesehen, daß die Gemische beziehungsweise die Decke zusätzlich Füllstoffe, insbesondere Polydextrose, Calciumcarbonat oder Inulin enthalten können.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch Gemische und diese enthaltene Decken, die oberflächenaktive Substanzen wie Polysorbate (ethoxylierte Sorbitanester), insbesondere in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und/oder Filmbildner wie Methylcellulose-Gelatine, Hydroxypropyl-Cellulose, Ethyl-Cellulose, Hydroxyethyl-Cellulose, Carboxymethyl-Cellulose und Gemische davon enthalten. Zusätzlich können Bindemittel wie Alginate, Pflanzengummis oder Weichmacher vorhanden sein.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die erfindungsgemäßen Gemische und die diese Gemische enthaltenen Decken dragierter Produkte, die Intensivsüßstoffe, insbesondere Cyclamat, Saccharin, Aspartam, Glycyrrhizin, Dihydrochalcon, Taumatin, Monellin, Acesulfam, Alitam oder Sucralose enthalten.

- 11 -

Insbesondere betrifft die Erfindung ein dragiertes Produkt, dessen Kern ein Kaugummi-Kissen, eine Kau-

gummi-Kugel, eine Frucht, Nuß, Schokolinse, Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelee, Gummi arabicum-Produkt, Nonpareille, Liebesperle, Snack, pharmazeutisches Produkt oder sonstiges stückiges Lebensmit-

telprodukt ist.

Der Kern kann dabei bekannter Natur sein oder ein 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM angereichertes Gemisch aus 1,6-GPS und 1,1-GPM enthalten. Erfindungsgemäß kann selbstverständlich vorgesehen sein, daß dieser Kern auch die für die Decke vorgesehenen Farbstoffe, Bindemittel, Zuckeraustauschstoffe, Intensivsüßstoffe oberflächenaktive Substanzen oder Füllstoffe enthält. Die Erfindung umfaßt auch ein dragiertes Produkt mit einem Kern in Form eines Komprimates. Das Komprimat kann 1,6-GPS oder 1,1-GPM angereichertes Gemisch enthalten oder ein Komprimat beider Gemische darstellen. Die Auswahl und Menge des für dieses Komprimat verwendeten erfindungsgemäßen Gemisches beeinflußt dessen Löslichkeit und damit gegebenenfalls auch die von in dem Komprimat enthaltenen Pharmazeutika.

Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines 1,6-GPS und eines 1,1-GPM angereicherten 1,6-GPS und 1,1-GPM enthaltenen Gemisches aus einem einzigen Ausgangsstoff, nämlich hydrierter Isomaltulose bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß hydrierte Isomaltulose in Wasser gelöst wird, kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, daß deren Löslichkeit überschritten wird, die entstandene Suspension gefil-

tert und das 1,6-GPS angereicherte Filtrat vom 1,1-GPM angereichertem Filterkuchen abgetrennt wird. Oder man mischt hydrierte Isomaltulose mit Wasser in einem solchen Verhältnis, daß die Wassermenge nicht ausreicht, bei der gewählten Temperatur die gesamte Isomaltmenge zu lösen (s. Figur 7 und 8).

Dieses Verfahren zeichnet sich also dadurch aus, daß zur Herstellung der beiden erfindungsgemäßen Gemische lediglich ein Ausgangsstoff, nämlich hydrierte Isomaltulose verwendet wird. Hydrierte Isomaltulose ist unter dem Handelsnamen Palatinit $^{R}$ oder  ${ t ISOMALT}^{ t R}$  bei der Palatinit  ${ t GmbH}$ ,  ${ t Mannheim}$ , erhältlich. Sie enthält mehr als 98% 1,6-GPS und 1,1-GPM, wobei Beimengungen von Sorbit oder Mannit möglich sind. In Zusammenhang der vorliegenden Erfindung beziehen sich Anreicherungen von 1,6-GPS und 1,1-GPM immer auf die eingesetzte Menge 1,6-GPS und 1,1-GPM gleich 100%. Erfindungsgemäß wird, insbesondere bei einer Temperatur von 20° bis 95°, eine gesättigte Lösung beispielsweise aus ISOMALTR Typ M hergestellt. Zu dieser Lösung wird in Abhängigkeit von der verwendeten Temperatur feste, pulverförmige hydrierte Isomaltulose, zum Beispiel ISOMALTR Typ PF (Pulver) zugegeben und zwar in einer solchen Menge, daß die in Figur 6 beschriebene Löslichkeit um 1% bis 40% überschritten wird. Die in die wässrige Lösung hydrierter Isomaltulose gegebene kristalline hydrierte Isomaltulose erfährt also Bedingungen, unter denen eine vollständige Lösung der hydrierten Isomaltulose nicht mehr möglich ist. Es bildet sich daher eine Suspension. Der Gesamtfeststoffgehalt dieser Suspension kann dabei bei ca. 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% liegen, wobei die Feststoffe teilweise gelöst und teilweise ungelöst

- 13 -

vorliegen. Bei der Herstellung der Suspension ist vorzugsweise gut zu rühren. Die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen der Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase der Suspension hängt von dem Gesamtfeststoff-Anteil und der Temperatur ab und ist nach ca. 10 bis 60 min vollzogen. Nach dem Einstellen dieses Gleichgewichts liegt eine flüssige Phase vor, die 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem anderen Verhältnis als in hydrierter Isomaltulose enthält. Die suspendier-te feste Phase enthält 1,6-GPS und 1,1-GPM eben-falls in einem anderen Verhältnis als in hydrierter Isomaltulose. Zudem liegt 1,1-GPM in der festen Phase im Gegensatz zum 1,1-GPM in der flüssigen Phase als Dihydrat vor. Die Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase, das heißt die Mengenverhältnisse von 1,6-GPS zu 1,1-GPM sind erfindungsgemäß in weiten Grenzen einstellbar und zwar durch die Temperatur der Suspension und den relativen, ungelösten Feststoffanteil. Die Figuren 1 bis 5 verdeutlichen, daß sich durch Einstellen der Temperatur und des relativen, ungelösten Feststoffanteils die Zusammensetzung der erhaltenen Phasen und damit der erfindungsgemäßen Gemische gezielt steuern läßt. Gesamtverhältnis (gelöst und fest) von in den beiden Phasen enthaltendem 1,6-GPS zu 1,1-GPM entspricht natürlich dem der eingesetzten, hydrierten Isomaltulose. Ein geringer ungelöster Feststoff-Anteil in der Suspension ergibt eine hohe 1,1-GPM-Dihydrat-Anreicherung in der festen Phase, Feststoff-Anteil jedoch hoher ungelöster Zusammensetzung ähnlich der der hydrierten Isomaltulose, wobei jedoch 1,1-GPM-Dihydrat in der festen Phase angereichert ist. In der festen Phase ist also immer 1,1-GPM angereichert, wobei das Verhältnis von 1,6-GPS zu 1,1-GPM von 1 Gew.-% : 99 Gew.-%

- 14 -

bis 43 Gew.-%: 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-%: größer 57 Gew.-%, variieren kann. In der flüssigen Phase ist immer 1,6-GPS angereichert, wobei das Verhältnis von 1,6-GPS zu 1,1-GPM von etwa 57 Gew.-%: 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-%: kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-%: 1 Gew.-% variieren kann.

Erfindungsgemäß können die die beiden Phasen enthaltenen Suspensionen auch durch Abkühlen übersättigter Lösungen hydrierter Isomaltulose und spontane oder induzierte Feinkorn-Bildung gegebenenfalls durch Zugabe von Impfkristallen beziehungsweise ISOMALT<sup>R</sup> PF oder PE hergestellt werden.

Nachdem sich das Gleichgewicht durch Einstellen der Temperatur und des relativen, ungelösten Feststoff-Anteils in der gewünschten Weise eingestellt hat, werden die beiden Phasen erfindungsgemäß voneinander abgetrennt. Die erfindungsgemäß vorgesehene Trennung der beiden Phasen erfolgt durch Abfiltrieren, Zentrifugieren oder Sedimentieren, kann aber auch durch andere Verfahrensschritte erfolgen. Man erhält eine 1,1-GPM angereichte feste und eine 1,6-GPS angereicherte flüssige Phase, die jeweils 1,6-GPS und 1,1-GPM in unterschiedlichen Mengenverhältnissen umfassen. Die flüssige Phase kann durch Eindampfen in eine feste Phase überführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht demgemäß die Bereitstellung 1,6-GPS angereicherter Gemische, bestehend aus 1,6-GPS und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-%: 43 Gew.-%, insbesondere größer 57 Gew.-%: kleiner 43 Gew.-%, bis 99 Gew.-%: 1 Gew.-%. Die Erfindung stellt außerdem 1,1-GPM angereicherte Gemische bereit, bestehend aus 1,6-GPS

- 15 -

und 1,1-GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-%: 99 Gew.-% bis 43 Gew.-%: 57 Gew.-%, insbesondere kleiner 43 Gew.-%: größer 57 Gew.-%. Diese Gemische können beispielsweise in Form ihrer Lösung zum Dragieren verwendet werden. Anstelle einer Lösung kann auch eine Suspension eingesetzt werden. Die Verwendung einer Suspension aus hydrierter Isomalund erfindungsgemäß besonders einer Suspension aus 1,6-GPS beziehungsweise 1,1-GPM angereicherten Gemischen zum Dragieren von Produkten weist den Vorteil einer stark verminderten Klebeneigung beim Dragieren auf. Zudem ist die Aufbringung von hohen Trockensubstanzgehalten in relativ kurzer Trockenzeit möglich, da ungelöste Feststoffe zusammen mit gelösten Bestandteilen auf das Dragiergut aufgebracht werden. Die vorteilhafte, verminderte Klebeneigung beruht auf dem Vorhandensein von sehr hohen Anteilen an Kristallisationskeimen, die aus 1,1-GPM-Dihydrat und 1,6-GPS bestehen.

Die gezielte Verwendung der unterschiedlichen Zusammensetzungen und der damit verbundenen unterschiedlichen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Gemische erlaubt nicht nur die Herstellung verbesserter glasierter Produkte oder Komprimate, sondern selbstverständlich auch die Herstellung verbesserter Produkte in allen Bereichen, in denen Zucker oder Zuckerersatzstoffe eine Rolle spielen. Erfindungsgemäß kann beispielsweise das 1,6-GPS angereicherte Gemisch als Weichfüllung in Weichkaramellen Anwendung finden. Das 1,6-GPS angereicherte Gemisch kann in den genannten Produkten auch die bisher verwendeten gut löslichen Zuckeraustauschstoffe wie zum Beispiel Maltit ersetzen. Hartkaramellen können erfindungsgemäß unter Einsatz der 1,1-GPM angerei-

cherten Gemische hergestellt werden. Die die erfindungsgemäßen Gemische enthaltenden Produkte, insbesondere auch die glasierten bzw. dragierten Produkte, können durch geeignete Wahl der Zusammensetzung der verwendeten Gemische und Schichtenfolge so zusammengesetzt sein, daß die Gesamtzusammensetzung des in dem Produkt enthaltenen 1,6-GPS und 1,1-GPM der Zusammensetzung in handelsüblicher hydrierter Isomaltulose (ISOMALT<sup>R</sup>, Palatinit<sup>R</sup>) entspricht.

In einer Ausführungsform dieser Erfindung wird ein Produkt bereitgestellt, das mindestens eines der erfindungsgemäßen 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Gemische umfaßt. Diese Produkte können zusätzlich Gelatine, Fett oder Fettersatzstoffe enthalten. Sie können selbstverständlich auch die bereits genannten Füllstoffe, Bindemittel, Farbstoffe, Intensivsüßstoffe, Emulgatoren, oberflächenaktive Substanzen, Zuckeraustauschstoffe, weitere Süßungsmittel oder pharmazeutische Wirkstoffe enthalten.

Die Erfindung betrifft insbesondere Produkte, die als Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelatine-Produkt, Schokolade, Negerkuß, Kaugummi-Kissen, Kaugummi-Streifen, Schaumzuckerware, Backware, Keks, dragiertes Produkt oder Arzneimittel ausgeführt ist.

Die erfindungsgemäßen Gemische können in vorteilhafter Weise mit den Monomeren bekannter Kunststoffe, zum Beispiel Polyurethan, polymerisiert
werden und bilden Additionspolymere, die in den
verschiedensten Bereichen wie beispielsweise der
Kunststoff-Technik oder der Pharmazie eingesetzt
werden können.

- 17 -

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Produkt, das als Komprimat ausgeführt ist. Erfindungsgemäße Komprimate können beispielsweise die zusammengepreßte, feste 1,1-GPM angereicherte Phase des erfindungsgemäßen Gemisches enthalten. Bevorzugt ist auch ein Komprimat, das das erfindungsgemäße, zusammengepreßte, durch Eindampfen aus der flüssigen, 1,6-GPS angereicherten Phase erhaltene 1,6-GPS angereicherten Phase erhaltene 1,6-GPS angereicherte Gemisch enthält. Die Komprimate eignen sich besonders zum Einschluß von Arzneimitteln und deren Applikation. Sie können beispielsweise in Form von Lutsch- oder Kautabletten ausgeführt sein.

Die Erfindung sieht auch vor, daß Komprimate aus den beiden erfindungsgemäßen Gemischen hergestellt werden. Je nach Zusammensetzung der beiden Einzelgemische und des relativen Anteils dieser Einzelgemische am Komprimat lassen sich gezielt erwünschte Löslichkeitseigenschaften einstellen.

# Die Figuren zeigen:

- Figur 1 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 70°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 75 Gew.% erhalten werden.
- Figur 2 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 70°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 80 Gew.% erhalten werden.

- Figur 3 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 60°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 75 Gew.% erhalten werden.
- Figur 4 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 60°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 65 Gew.% erhalten werden.
- Figur 5 stellt die Zusammensetzung der 1,6-GPS und 1,1-GPM angereicherten Phasen dar, die aus einer auf 50°C erwärmten Suspension mit einem Trockensubstanzanteil von 70 Gew.% erhalten werden.
- Figur 6 stellt die Löslichkeit von hydrierter Isomaltulose (ISOMALT $^R$ ) in Wasser dar.
- Figur 7 stellt den Zusammenhang zwischen dem Trockensubstanzgehalt (Bx-Wert) mit hydrierter Isomaltulose (=ISOMALT<sup>R</sup>) gesättigter Lösung und der Anfangskonzentration von hydrierter Isomaltulose in Wasser bei verschiedenen Temperaturen dar.
- Figur 8 stellt den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis 1,6-GPS und 1,1-GPM in mit hydrierter Isomaltulose gesättigter Lösung und der Anfangskonzentration von hydrierter Isomaltulose in Wasser bei verschiedenen Temperaturen dar.
- Figur 9 stellt Auflösekinetiken von Komprimaten aus 1,6-GPS und 1,1-GPM dar.

Figur 10 stellt die Abhängigkeit der Gewichtsänderung von Hartkaramellen von deren Zusammensetzung an 1,6-GPS und 1,1-GPM dar.

# Beispiel 1

Herstellung 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherter 1,1-GPM/1,6-GPS Gemische bei 70°C (mit Gummi arabicum-Zusatz)

1920 g ISOMALT<sup>R</sup> Typ M (hydrierte Isomaltulose) und 67,5 g Gummi arabicum (schnell-löslich) werden bei 80°C in 670,8 g Wasser gelöst und anschließend auf 70°C abgekühlt. Unter Rühren werden dazu 341,7 g ISOMALT<sup>R</sup> PF (Pulver) zugegeben. Der Wassergehalt von 3,5 Gew.-% in ISOMALT<sup>R</sup> wurde dabei berücksichtigt.

Nach 60 min wird die feste von der flüssigen Phase getrennt. Dies kann beispielsweise durch Zentrifugation oder Filtration geschehen.

Im vorliegenden Beispiel wurde nach 20, 60, 120 und 180 min die Trennung der festen von der flüssigen Phase durch Filtration über eine auf 70° temperierte Drucknutsche vorgenommen. Die Zusammensetzungen der erhaltenen Phasen sind in folgender Tabelle I dargestellt:

DCIIC I GGI 90	=			
Probe	1	2	3	4
Filtrat in g	85,85	100,89	130,83	100,9
Filterkuchen (feucht)	<i>37,</i> 76	51,55	54,76	32,34
Filterkuchen (trocken)	34,30	48,56	52,10	29,53
Filtrat	75,1:24,9	76,7:23,3	77:23	74,5:25,5
(1,6-GPS: 1,1-GPM) %				
Feststoff	61:39	66,5:33,5	67,6:32,4	67,2:32,8
/* * On: * * Ono: */				

(1,1-GPM: 1,6-GPS) %

Tabelle I

Die Ergebnisse sind in graphischer Form in Figur 1 dargestellt.

Nach 60 min ist in der flüssigen Phase 1,6-GPS auf ca. 75% angereichert, während in der festen Phase 1,1-GPM (ohne Kristallwasser berechnet) zu über 65% angereichert ist.

Die flüssige Phase kann durch Eindampfen oder Herabsetzen der Temperatur in Suspensionsform beziehungsweise in die feste Phase überführt werden.

Durch mehrmalige Wiederholung dieses Suspendierungs-Trennverfahrens mit den jeweils erhaltenen Phasen wird 1,6-GPS beziehungweise 1,1-GPM in reiner Form erhalten. Durch die Wahl geeigneter Temperaturen und Konzentrationen an hydrierter Isomaltulose sowie gegebenenfalls mehrmaliger Wiederholung des Trennverfahrens ist es erfindungsgemäß auch möglich, 1,1-GPM/1,6-GPS angereicherte Gemische gewünschter Zusammensetzung zu erhalten.

#### Beispiel 2

Herstellung 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherter 1,1-GPM/1,6-GPS Gemische bei 35°C

5 kg Isomalt<sup>R</sup> werden zu 5 kg Wasser (vollentsalzt) gegeben. Die Suspension wird bei 35 °C je nach Korngröße 1 - 20 Stunden gerührt.

Anschließend wird diese Suspension bei 35°C in flüssige Phase und feste Phase in einer beheizten Drucknutsche getrennt.

Die klare Lösung wird im Rotationsverdampfer eingedampft und getrocknet, gegebenenfalls anschließend gemahlen.

Man erhält 1,95 kg weißen Feststoff (Wassergehalt vor Trocknen 24,8%, Verhältnis 1,1-GPM : 1,6-GPS 84% : 16%) und 7,86 kg klare Lösung (42,3°Brix, Verhältnis 1,1-GPM : 1,6-GPS 33,5% : 66,5%).

Die Trennung der beiden Phasen kann auch mittels einer Saugnutsche, Zentrifuge oder durch Sedimentation erfolgen.

Die Beispiele 1 und 2 sowie die Figuren 1 bis 5 verdeutlichen, daß durch gezielten Einsatz der Reaktionsparameter Temperatur und Feststoffkonzentration Gemische gewünschter Zusammensetzung erhalten werden können.

Die Figuren 7 und 8 illustrieren diesen erfindungsgemäßen Vorteil.

Diesen Figuren kann entnommen werden, in welchem Verhältnis hydrierte Isomaltulose (ISOMALT<sup>R</sup>) mit Wasser gemischt und bei welcher Temperatur diese Suspension gehalten werden muß, um zum Beispiel eine flüssige Phase mit einem bestimmten 1,6-GPS: 1,1-GPM-Verhätnis zu erhalten.

Mischt man zum Beispiel ISOMALT<sup>R</sup> mit Wasser im Verhältnis von 2:1, so erhält man bei einer Temperatur von 45°C eine ca. 57°-Brix-Lösung mit einem 1,6-GPS: 1,1-GPM-Verhältnis von 77%: 23%, das heißt, 3,3: 1.

Dasselbe Gemisch führt aber bei 55°C zu einer ca. 59°Brix-Lösung mit einem 1,6-GPS: 1,1-GPM-Verhältnis von 67%: 33%, das heißt, 2:1.

# Beispiel 3

Herstellung dragierter Produkte im Hartdragierverfahren

#### Rezeptur:

1,1-GPM angereichtes Gemisch (85%GPM, 15%GPS) 30 kg
Gummi arabicum 1,25 kg
Titandioxid 0,5 kg
Wasser 18,3 kg

#### Herstellung der Dragierlösung und Dragierverfahren

Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch und Gummi arabicum werden bei ca. 85°C in Wasser gelöst, auf 70°C gekühlt und dann Titandioxid darin suspendiert.

Dieses Gemisch wird unter Rühren bei 70°C gehalten und in einem Hartdragierverfahren auf Kaugummi-Kissen aufgetragen (ca. 50 - 80 Einzelaufträge).

Die Kaugummi-Einlagen (60 kg) werden in einem Diacoater 1200 (Firma Driam, Eriskirch) bewegt und mit Luft (Temperatur 25°C, Taupunkt 0°C) im Gegenstromverfahren nach jedem Auftrag für 2 - 5 Minuten getrocknet.

Der Vorteil des eingesetzten zuckerfreien Rohstoffes (1,1-GPM angereichertes Gemisch) besteht insbesondere darin, daß durch die geringe Löslichkeit des auf den Kernen entstehenden 1,1-GPM-Dihydrats eine Sperrschicht um den Kern ausgebildet wird, die die Diffusion von Wasser und anderen flüchtigen Anteilen (Aromen) aus dem Kern verhindert. Dadurch kommt es nicht zum Austrocknen, wie es bei anderen Dragées häufig beobachtet wird. Auch die sensorisch feststellbare Knusprigkeit bleibt länger erhalten.

# Beispiel 4

Herstellung dragierter Produkte im "Dual-composition"-Verfahren

# Rezeptur I:

1,1-GPM	angereichertes	Gemisch	(85%	1,1-GPM,	15%
1,6-GPS)				15	kg
Gummi ar	abicum			0,6	kg
Titandio	xid			0,25	kg
Wasser				9,5	kg

# Rezeptur II:

1,6-GPS	angereichertes	Gemisch	77%	1,6-GPS,	23%
1,1-GPM)					16
,9					kg
Gummi ara	abicum			0,6	kg
Titandio:	xid			0,25	kg
Wasser				7,25	kg

- 24 -

#### Verfahren

Rezeptur I wird wie im Beispiel 3 beschrieben hergestellt und auf die Kaugummi-Einlagen aufgesprüht, wobei die Hälfte der Dragéedecke (Schichten direkt auf dem Kern) in 45 Einzelaufträgen aufgebracht wird.

Rezeptur II wird wie Rezeptur I hergestellt, wobei jedoch die Temperatur der Mischung 60°C beträgt. In 35 Einzelaufträgen wird diese Suspension auf die mit Rezeptur I andragierten Kaugummi-Einlagen bis zum gewünschten Dragée-Endgewicht gebracht.

Die Versuchsparameter entsprechen denen des Beispiels 3.

Das schwerlösliche 1,1-GPM-Dihydrat aus Rezeptur I (siehe auch Beispiel 3) bildet eine Sperrschicht gegen Feuchtigkeit aus dem Kern. Die 1,6-GPS angereicherte Außenschicht beeinflußt das Süßempfinden positiv, wie sensorische Untersuchungen (Schwellenwertermittlungen, paarweise Unterschiedsprüfung) ergeben.

# Beispiel 5

Herstellung dragierter Produkte im Suspensionsverfahren

- 25 -

#### Rezeptur

1,6-GPS angereichertes Gemisch (73% 1,6-GPS, 27% 1,1-GPM) 43,6 kg Wasser 29 kq Acesulfam K 0.05 kgAspartam 0,05 kg Titandioxid 1,0 kg Gummi arabicum 2,05 kg 1,6-GPS angereichertes Gemisch (Pulver, 77% 1,6-GPS, 23% 1,1-GPM) 24,25 k

#### Herstellung der Suspension

Unter Rühren wird 1,6-GPS angereichertes Gemisch (43,6 kg) und Gummi arabicum in Wasser aufgelöst und die Lösung auf 75°C erhitzt, bis eine kristallfreie Lösung vorliegt; diese Lösung wird auf ca. 60°C abgekühlt, Aspartam, Acesulfam K, Titandioxid und 1,6-GPS angereichertes Gemisch (Pulver) zugegeben, bis eine homogene Masse vorliegt. Die Temperatur der Suspension wird auf 55°C reguliert und während des Prozesses beibehalten.

Das Dragieren erfolgt analog dem unter Beispiel 3 beschriebenen Verfahren. Es ergibt sich ein hoher Trockensubstanzauftrag pro Zeiteinheit. Unter anderem durch die erhöhte Löslichkeit von 1,6-GPS wird beim Verzehr ein schnelleres Süßempfinden wahrgenommen.

# Beispiel 6

Herstellung von Kaugummi (Streifen) enthaltend ein 1,6-GPS angereichertes und ein 1,1-GPM angereichertes 1,1-GPM/1,6-GPS Gemisch

# Rezeptur

Kaubase Nostic TWA	1,5	kg
1,6-GPS angereichertes Gemisch (76,5% 1,6-GF	es,	
23,5% 1,1-GPM)	2,0	kg
Sorbitsirup (70% TS)	0,6	kg
1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM,		
15% 1,6-GPS)	0,5	kg
Glycerin	0,15	kg
Menthol	0,15	kg
Aroma (Spearmint)	0,1	kg
Aspartam	2,5	j
Acesulfam K	2,5 9	3

# Herstellung

Die Kaugummibase wird in einem Wärmeschrank bei ca. 55°C erwärmt, bevor sie in den Kneter gegeben wird, anschließend wird die Kaugummibase 1 - 2 Minuten geknetet. Während des Knetens werden die pulvrigen Zutaten (1,1-GPM und 1,6-GPS angereichertes Gemisch, Süßstoff, Menthol) nach und nach in der angegebenen Reihenfolge zugegeben, danach Aroma, Sorbitsirup und Glycerin. Geknetet wird, bis die Masse homogen ist (Endtemperatur ca. 45°C). Die Masse wird aus dem Kneter genommen und in ca. 1-kg-schwere Portionen geteilt.

Die portionierte Kaugummimasse wird ca. 15 - 20 Minuten auf einer Talkum bestreuten Unterlage zwischengelagert, mit einem geeigneten Extruder extrudiert und wie üblich weiterverarbeitet.

Der weitgehende Ersatz des leichtlöslichen Zuckeralkohols Sorbit und der vollständige Ersatz des ebenfalls leichtlöslichen Maltit durch die geringer löslichen Zuckeralkohole 1,6-GPS und 1,1-GPM führt zu dem sogenannten "long-lasting" Effekt (Geschmacksverstärkung).

Das Produkt ist insbesondere auch für Diabetiker geeignet.

# Beispiel 7

Herstellung von Weichkaramellen (Fruchtgeschmack) enthaltend ein 1,6-GPS angereichertes und ein 1,1-GPM angereichertes 1,1-GPM/1,6-GPS Gemisch

# Rezeptur

1,6-GPS angereichertes Gemisch (67% 1,6-GPS	,	
33% 1,1-GPM)	24	kg
Raftilose L95 (80% TS, Fructooligo-		
saccharide)	51	kg
Wasser	5	kg
Gelatine 120 Bloom (40%)	3,6	kg
Pflanzenfett (34 - 36° Sp)	6,0	kg
Emulgator	0,8	kg
Zitronensäure (Monohydrat)	0,7	kg
1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM,	,	
15% 1,6-GPS)	8	kg
Aroma (Zitrone)	0,1	kg

# <u>Herstellung</u>

Das 1,6-GPS angereicherte Gemisch, Raftilose L95 und Wasser werden in einem Satzkocher auf 132 - 136°C (je nach gewünschter Konsistenz) gekocht, die Gelatinelösung, Pflanzenfett, Emulgator, Zitronensäure und 1,1-GPM angereichertes Gemisch in der angegebenen Reihenfolge zugegeben und bei hoher Geschwindigkeit 2 - 3 Minuten gemischt, bis eine homogene Masse vorliegt. Zuletzt wird Aroma zugegeben und der Kessel entleert. Vorteilhaft ist das Homogenisieren unter Verwendung eines geeigneten Homogenisators (Homozenta). Die auf 44 - 46°C gekühlte Weichkaramelmasse wird dann 5 -10 Minuten gezogen (Temperatur dann 47 - 49°C).

Im Gegensatz zu üblichen zuckerfreien Weichkaramellen enthält das oben hergestellte Produkt nur diabetikergeeignete Zutaten.

#### Beispiel 8

Herstellung von Hartkaramellen enthaltend ein 1,1-GPM angereichertes 1,1-GPM/1,6-GPS Gemisch

#### Rezeptur

1,1-GPM angereichertes Gemisch (	(85%	1,1-GPM,		
15% 1,6-GPS)			25	kg
Wasser			8	kg
Zitronensäure			0,3	kg
Aroma (Ananas)			0,1	kg
Acesulfam K			25 q	

#### Herstellung

Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch und Wasser werden im Bonbonkocher auf 155 - 160°C gekocht, 5 Minuten vollem Vakuum ausgesetzt und nach Abkühlen der Masse auf 110 - 115°C werden Säure, Aroma und Süßstoff zugegeben. Anschließend wird die Masse zu Bonbons geprägt und gekühlt.

Alternativ kann die obige Rezeptur ohne den Wasserzusatz direkt in einer Schmelzextrusion zu Bonbons verarbeitet werden. Das Schmelzextrusionsverfahren kann selbstverständlich auch angewendet werden, falls Hartkaramellen aus 1,6-GPS angereicherten Gemisch hergestellt werden.

1,1-GPM angereicherte Hartkaramellen bilden an der Oberfläche eine mikrokristalline Grenzschicht aus 1,1-GPM-Dihydrat aus, die zu einer verminderten Klebrigkeit führt und die weitere Wasseraufnahme aus der Atmosphäre reduziert (günstiges Lagerverhalten). Die Produkte sind diabetikergeeignet.

Desweiteren weisen 1,1-GPM angereicherte Hartkaramellen eine erhöhte Temperaturstabilität auf. Die Temperaturstabilität wird durch den Glasübergangspunkt Tg°C beschrieben, d.h. 1,1-GPM angereicherte Hartkaramellen haben einen höheren Glasübergangspunkt (Tg = 65,6°C +/- 1,8°C im Vergleich zu Isomalt<sup>R</sup> Hartkaramellen Tg = 57,5°C +/- 1,7°C).

#### Beispiel 9

Herstellung eines Komprimates aus 1,1-GPM und 1,6-GPS angereicherten 1,1-GPM/1,6-GPS Gemischen

# Rezeptur

	Fruchtaroma	Mintaroma
a) 1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS)	9,9 kg	9,9 kg
b) 1,6-GPS angereichertes Gemisch (83% 1,6-GPS, 17% 1,1-GPM)	9,9 kg	9,9 kg
Acesulfam K	15 g	15 g
Zitronensäure	30 g	_
Aroma	50 g	50 g
Magnesiumstearat	50 g	50 g

# Herstellung von Lutschtabletten (Kautabletten)

Die Komponenten werden gemischt und in einer Exzenterpresse unter folgenden Bedingungen gepreßt:

Preßkraft 20 - 70 kN

spezifische Preßkraft 0,2 - 0,9 kN/mm²

Für Lutschtabletten wird a) 1,1-GPM angereichertes Gemisch, für Kautabletten wird b) 1,6-GPS angereichertes Gemisch verwendet.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des 1,1-GPM angereicherten Gemisches wird ein langsames Auflösen und damit ein verlängertes Freisetzen von Aroma oder Wirkstoffen bei pharmazeutischen Komprimaten bewirkt. Figur 9 illustriert die gegenüber einem 1,6-GPS angereicherten Komprimat geringere Löslichkeit eines 1,1-GPM angereicherten Komprimats. Die 1,6-GPS angereicherten Komprimate wurden ohne Hilfsmittel bei 70 kN, die 1,1-GPM angereicherten

Komprimate bei 50 kN, ebenfalls ohne Hilfsmittel, verpreßt.

# Beispiel 10

Herstellung gefüllter Hartkaramellen, wobei die Hülle 1,1-GPM angereichertes Gemisch und die flüssige Füllung 1,6-GPS angereichertes Gemisch enthält

# 1. <u>Hartkaramelmasse</u>

1,1-GPM angereichertes Gemisch (85% 1,1-GPM, 15% 1,6-GPS) 25 kg

Wasser 8 kg
Zitronensäure 0,3 kg
Zitronenaroma 0,03 kg

# <u>Herstellung</u>

Das 1,1-GPM angereicherte Gemisch und Wasser werden im Bonbonkocher bei 155 -160°C gekocht, 5 Minuten vollem Vakuum ausgesetzt und anschließend Säure und Aroma zugegeben. Die Schmelze wird auf 65 - 70°C im Kegelroller abgekühlt.

#### 2. Füllung

### Rezeptur

Raftilose L95 (Fructooligosaccharide)	2,5	kg
1,6-GPS angereichertes Gemisch (82%		
1,6-GPS,18% 1,1-GPM)	5,9	kg
Wasser	1,5	kg
Zitronensäure	0,09	kg
Zitronenaroma	0,01	kg

#### Herstellung

Raftilose L95 wird mit Wasser auf 80°C erwärmt, darin wird feinpulvriges 1,6-GPS angereichertes Gemisch aufgelöst, nach Abkühlen auf 70°C wird Säure und Aroma zugegeben und als Füllung im Kegelroller in die plastische Schmelze aus 1,1-GPM angereichertem Gemisch verarbeitet. Die Füllung beträgt ca. 10 - 15% der Gesamtbonbonmasse.

Die Decke der gefüllten Hartkaramellen ist stabil gegen atmosphärische Wasseraufnahme (gutes Lagerverhalten), die Füllung ist flüssig und wegen Fehlens von Maltitsirup diabetikergeeignet.

#### Beispiel 11

Herstellung von dragierten Weichkaramellen, wobei die Decke 1,1-GPM angereichertes Gemisch und der Kern 1,6-GPS angereichertes Gemisch enthält

Die Rezeptur für den Weichkaramellenkern entspricht der Rezeptur wie in Beispiel 7 beschrieben. Die Rezeptur für die Dragéedecke entspricht der in Beispiel 3 angegebenen Mischung.

Die erhaltenen dragierten Weichkaramellen weisen erhöhte Lagerstabilität auf und sind für Diabetiker geeignet.

Beispiel 12

Ersatz von gut löslichen Zuckeraustauschstoffen durch ein 1,6-GPS angereichertes Gemisch in Schokolade, insbesondere kalorienreduzierter Schokolade

Schokolade Rezeptur der Mischung

	Bitterschokolade	Milchschokolade
Kakaomasse	45 kg	11 kg
1,6-GPS angereichertes Gemisch (82% 1,6-GPS, 18% 1,1-GPM)	44 kg	39 kg
Haselnußpaste	3 kg	3 kg
Vollmilchpulver	_	26 kg
Kakaobutter	-	17 <b>k</b> g
Süßstoffe	0,1 kg	0,1 kg

Rezpetur der Conchiermasse

	Bitterschokolade	Milchschokolade
Schokoladenmischung	92,1 kg	96,1 kg
Kakaobutter	7,0 kg	3,0 kg
Lezithin	0,5 kg	0,5 kg
Aroma 1	0,4 kg	0,3 kg
Aroma 2	<u>-</u>	0,1 kg

# Verfahrenstechnische Daten

	<u> </u>	
Verfahrensparameter	Bitterschokolade	Milchschokolade
Mischzeit (min)	<b>c</b> a. 5	ca. 10
Temperatur nach dem Mischen	ca. 37°C	ca. 37°C
Walzenleistung kg/h Vorwalze		
je nach Spaltenbreite und	1200 -1900	1200 - 1900
Walzenlänge		
Walzenleistung kg/h Feinwalze	280 - 300	280 - 300
(1000 mm lang)		·
Conchiertemperatur	max. 70°C	max. 60°C
Conchierzeit (h)	24	24

- 35 **-**

Selbstverständlich ist das 1,6-GPS angereicherte Gemisch auch zur Herstellung von kalorienreduzierter Schokolade geeignet, in der Fettersatzstoffe wie Inulin oder Polydextrose eingesetzt werden. Es können so Schokoladen hergestellt werden, die weniger als 31%, bevorzugt weniger als 30%, und besonders bevorzugt weniger als 29% Fettgehalt aufweisen.

Die Verwendung 1,6-GPS angereicherten Gemisches ermöglicht es durch den geringen Gehalt an Kristall-wasser (< 1%), die Conchiertemperatur gegenüber den herkömmlichen Rohstoffen deutlich zu erhöhen. Es ergeben sich verbesserte Fließeigenschaften der Schokoladenmassen während der Verarbeitung. Das erfindungsgemäße 1,6-GPS angereicherte Gemisch ermöglicht also die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Schokoladeherstellung.

# Beispiel 13

Sensorische Analyse der Süßkraft von 1,1-GPM- beziehungsweise 1,6-GPS angereicherten 1,1-GPM/1,6-GPS-Mischungen

Für die Analyse der Süßkraft wurde als 1,1-GPM angereichertes Gemisch ein Gemisch mit einem Verhältnis von 1,1-GPM /1,6-GPS von 6,79 : 1 verwendet. Als 1,6-GPS angereichertes Gemisch wurde ein Gemisch mit einem Verhältnis von 1,6-GPS/1,1-GPM von 4,51 : 1 verwendet.

Die Gemische wurden den Probanden in Form wässriger Lösungen verabreicht.

Schwellenwertermittlung:
Konzentrationsreihe 1 (1.1-GPM) der Schwellenprüfung

Probenkennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
220895/1	0	0
220895/2	2	57,14
220895/3	4	14,28
220895/B	5	28,57
220895/4	6	0

Tabelle II

# Konzentrationsreihe 2 (1.6-GPS) der Schwellenprüfung

Probenkennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
220895/5	0	0
220895/6	2	71,43
220895/7	4	14,28
220895/A	5	14,28
220895/8	6	0

Tabelle III

Bei Verwendung eines 1,6-GPS angereicherten Gemisches wird eine geringe Zuckeralkoholkonzentration eher erkannt als bei Verwendung eines 1,1-GPM angereicherten Gemisches.

#### <u>Unterschiedsprüfung:</u>

Bei der paarweisen Unterschiedsprüfung (Duo-Test) zeigte sich, daß 62,5% (5 von 8 Probanden) die 1,6 GPS-reiche Mischung in einer 10 %iger Konzentration als süßer empfanden und 37,5% (3 von 8 Probanden) die 1,1-GPM-reiche Mischung.

## Beispiel 14:

Herstellung und Untersuchung erfindungsgemäßer Hartkaramellen

Zur Herstellung verschiedener Hartkaramellen wurden als Rohstoffe hydrierte Isomaltulose (1) (ISOMALT $^R$ ) und die erfindungsgemäßen Gemische (2) bis (7) wie in Tabelle IV ausgeführt, eingesetzt (TS: Trockensubstanz).

Rohstoffbezeichnung	1,1-GPM Anteil (% TS)	1,6-GPS- Anteil (% TS)
Isomalt <sup>R</sup> (1)	48,6	50,3
Isomalt PU-3,3/55-F (2)	16,7	81,3
Isomalt PU-1,9/45-F (3)	23,1	75,1
Isomalt $PU-1/35-F$ (4)	32,8	65,6
Isomalt PU-3,3/55-FK (5)	60,7	38,3
Isomalt PU-1,9/45-FK (6)	72,4	26,8
Isomalt PU-1/35-FK (7)	83,2	16,4

#### Tabelle IV

Die Karamellen wurden bei 70 % relativer Feuchte bei 25<sup>O</sup>C unterschiedliche Zeit gelagert (Wassergehalt der Karamellen: 1,5 %). - 38 -

Die Fig. 10 verdeutlicht, daß die Hartkaramellen aus herkömmlicher hydrierter Isomaltulose im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Produkten eine erheblich erhöhte Wasseraufnahme im Lagertest aufweisen. Die erfindungsgemäßen Karamellen sind daher erheblich besser lagerfähig.

- 39 -

# **Ansprüche**

- 1. Dragierte Produkte umfassend einen Kern und eine Decke, wobei die Decke wenigstens eine Schicht aus einem 1,6 GPS (6-O-α-D-Glucopyranosyl-D-sorbit) angereicherten Gemisch aus 1,6 GPS und 1,1 GPM (1-O-α-D-Glucopyranosyl-D-mannit) in einem Verhältnis von 57 Gew.-%: 43 Gew.-% bis 99 Gew.-%: 1 Gew.-% und/oder aus einem 1,1 GPM angereichertem Gemisch aus 1,6 GPS und 1,1 GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-%: 99 Gew.-% bis 43 Gew.-%: 57 Gew.-% enthält.
- 2. Dragierte Produkte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils mindestens eine, vorzugsweise 25 bis 45 Schicht(en) des 1,6 GPS und 1,1 GPM angereicherten Gemisches vorhanden sind.
- 3. Dragierte Produkte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Decke zusätzlich Gummi arabicum in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf die Trockensubstanz der Decke enthält.

- 4. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Decke 10 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-% des dragierten Produktes aufweist.
- 5. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffe in der Decke enthalten sind.
- 6. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff Titandioxid ist.
- 7. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Zuckeraustauschstoffe, insbesondere Xylit, Mannit, Sorbit, Maltit, Lactit, Erythrit und/oder Füllstoffe insbesondere Polydextrose, Inulin oder Calciumcarbonat in der Decke enthalten sind.
- 8. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß oberflächenaktive Substanzen, insbesondere Polysorbate und/oder Filmbildner, insbesondere Carboxymethyl-Cellulose Methylcellulose-Gelatine, Hydroxypropyl-Cellulose, Hydroxyethyl-Cellulose oder Ethyl-Cellulose in der Decke enthalten sind.
- 9. Dragierte Produkte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern ein Kaugummi-Kissen, eine Kaugummi-Kugel, eine Frucht, Nuß, Schokolinse, Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelee, Gummi arabicum-Produkt, Nonpareilles, Lie-

- 41 -

besperle, Snack, pharmazeutisches Produkt oder stückiges Lebensmittelprodukt ist.

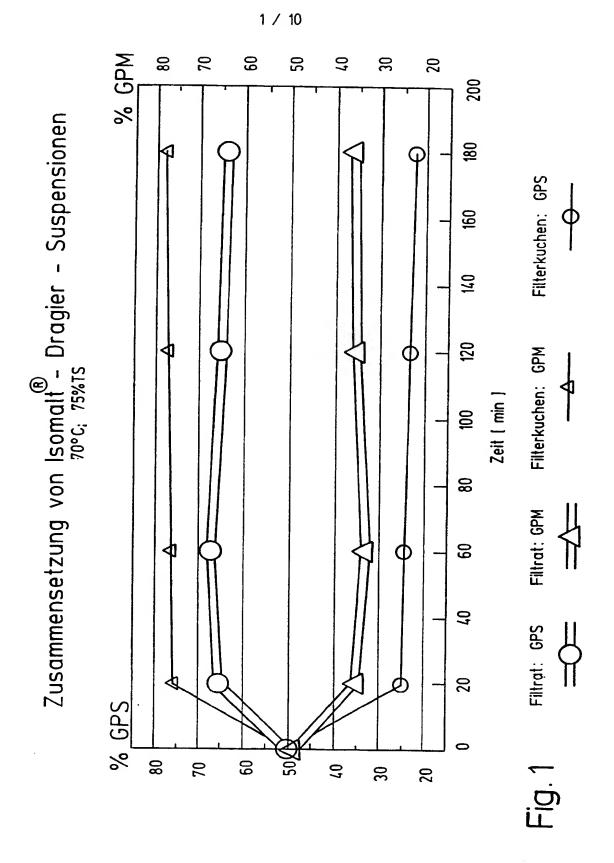
- 10. Verfahren zur Herstellung eines 1,6 GPS und eines 1,1 GPM angereicherten 1,6 GPS und 1,1 GPM enthaltenden Gemisches aus hydrierter Isomaltulose, dadurch gekennzeichnet, daß hydrierte Isomaltulose in Wasser gelöst wird, kristalline hydrierte Isomaltulose in einer Menge zugesetzt wird, daß deren Löslichkeit überschritten wird, die entstandene Suspension gefiltert und das 1,6 GPS angereicherte Filtrat vom 1,1 GPM angereicherten Filterkuchen abgetrennt wird.
- 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension durch Mischen von hydrierter Isomaltulose mit Wasser bei einer Temperatur von 20°C bis 95°C hergestellt wird.
- 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß kristalline hydrierte Isomaltulose in
  einer Menge zugesetzt wird, daß deren Löslichkeit
  um 1% bis 40% überschritten wird.
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtfeststoffgehalt bei 50
  Gew.-% bis 90 Gew.-% liegt.
- 14. Gemisch, bestehend aus 1,6 GPS und 1,1 GPM in einem Verhältnis von 57 Gew.-%: 43 Gew.-% bis 99 Gew.-%: 1 Gew.-%.

- 42 -

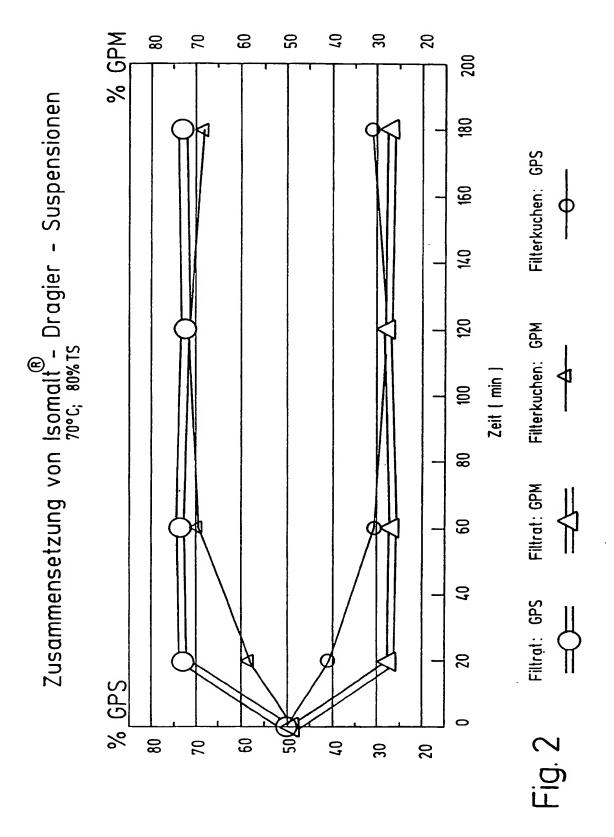
- 15. Gemisch, bestehend aus 1,6 GPS und 1,1 GPM in einem Verhältnis von 1 Gew.-%: 99 Gew.-% bis 43 Gew.-%: 57 Gew.-%.
- 16. Produkt umfassend mindestens ein Gemisch nach einem der Ansprüche 14 oder 15.
- 17. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt Gelatine, Fett oder Fettersatzstoffe enthält.
- 18. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß dieses einen Intensivsüßstoff, insbesondere Cyclamat, Saccharin, Aspartam, Glycyrrhizin, Neohesperidin Dihydrochalcon, Thaumatin, Monellin, Acesulfam, Alitam oder Sucralose enthält.
- 19. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt eine Hartkaramelle, Weichkaramelle, Gelatineprodukte, Schokolade, Negerkuß, Kaugummi-Kissen, Eiskrem, Fruchtzubereitung, Kaugummi-Streifen, Schaumzuckerware, Backware, Keks oder Arzneimittel ist.
- 20. Verfahren zur Herstellung eines dragierten Produktes nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einmal eine Lösung oder Suspension des Gemisches nach Anspruch 14 und/oder zeitlich davor oder anschließend eine Lösung oder Suspension des Gemisches nach Anspruch 15 auf den Kern aufgetragen wird und vor dem Auftragen jeder Schicht das Lösungsmittel verdampft wird.

- 43 -

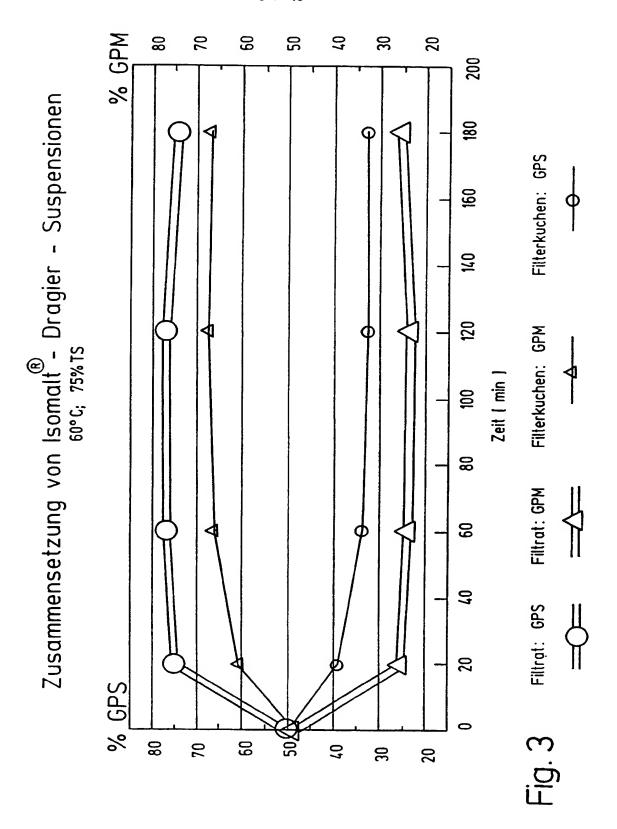
- 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils 25 bis 45 Aufträge der Lösung oder Suspension des 1,1 GPM und 1,6 GPS angereicherten Gemisches durchgeführt werden.
- 22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils aufgetragene Schicht nach ihrem Auftragen mit einem Gasstrom getrocknet wird, der einen Taupunkt von -15°C bis +10°C, vorzugsweise 0°C aufweist.



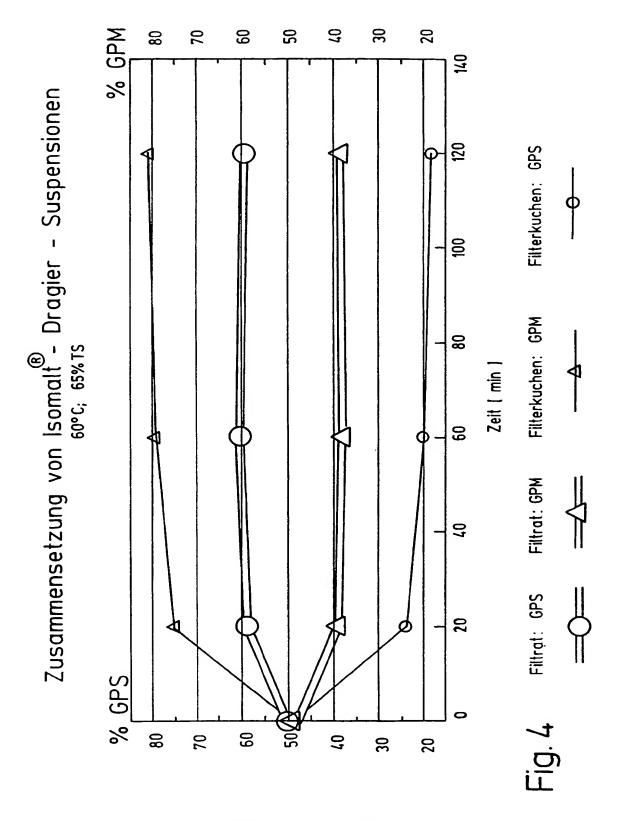




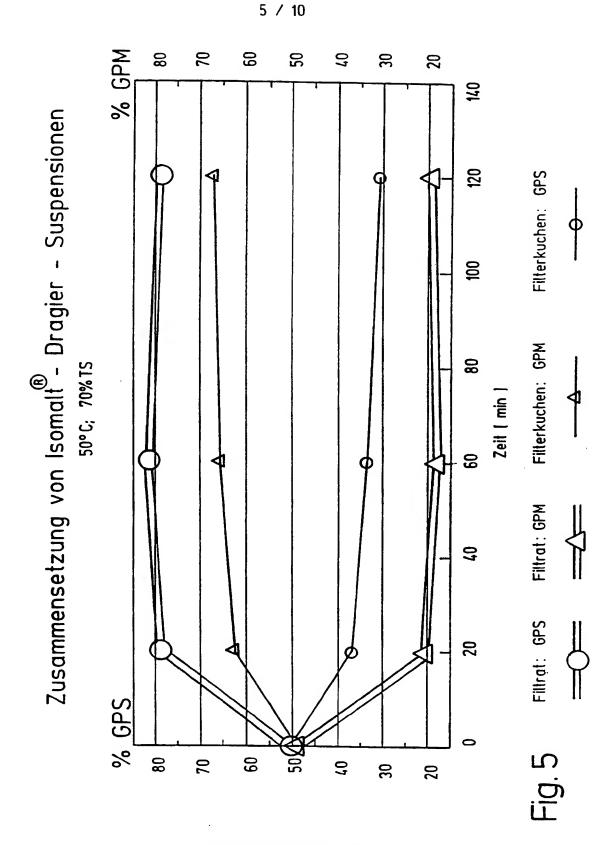








ERSATZBLATT (REGEL 26)



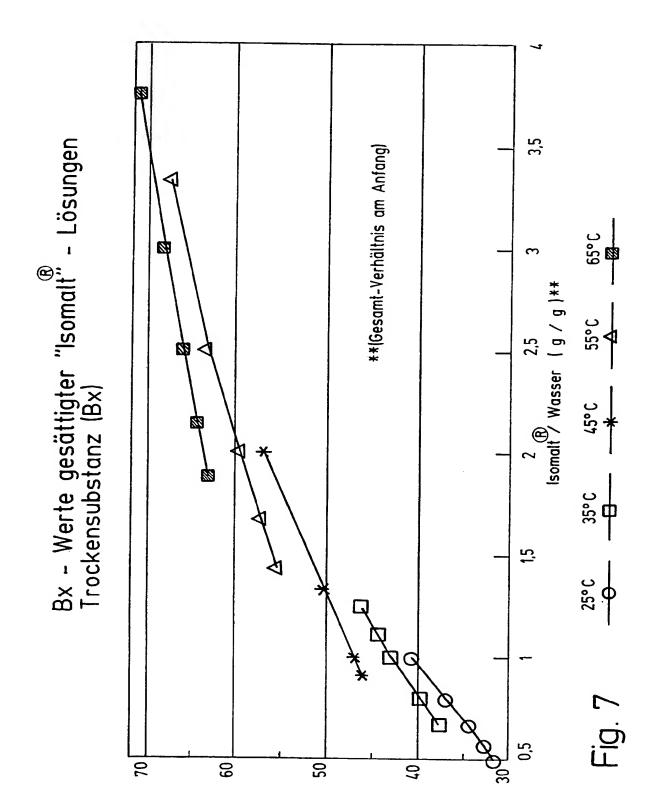
ERSATZBLATT (REGEL 26)

6 / 10

Löslichkeit von ISOMALT in Wasser ( g / 100 g Lösung )

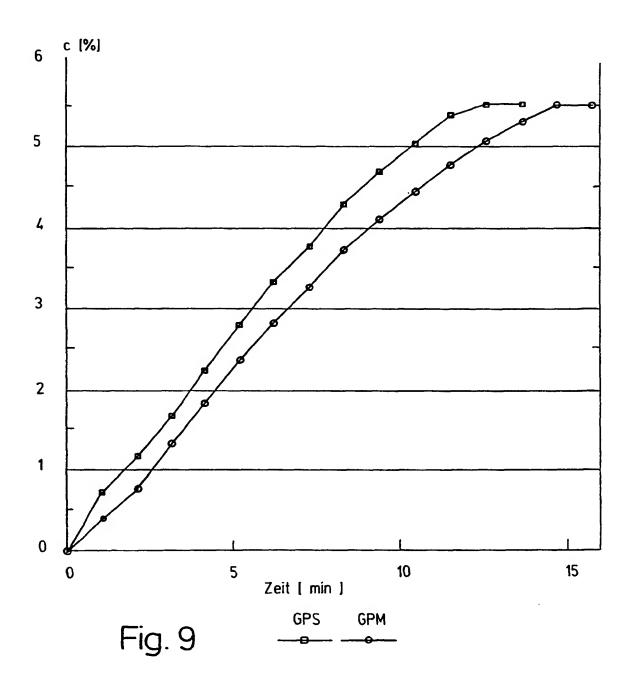
Temperatur (°C)	ISOMALT®
0	85
2	8,5 10,1 11,7 13,3 14,9 16,5
2 4 6	11.7
6	13.3
8	1/. 9
10	16.5
12	18,1
14	19.7
16	213
18	72.9
20	24.5
20 22 24	26.0
2/	27.6
26	21,3 22,9 24,5 26,0 27,6 29,2
26 28	20.8
20	30,0
30	3/,4
30 32 34 36	30,8 32,4 34,0 35,6
34	33,0
30	37,2 38,8 40,4 42,0 43,6 45,2 46,8
38	30,0
40	/20
40 42 44 46	12.6
16	43.0
40	45,2
48	40.0
50	<u>48.4</u> 50.0
52	30,0
54	51.6 53,2 54,7 56,3 57,9 59,5
56	53,2
58	34,/
60	56,3
62	57,9
64	59,5
66	61,1
68	62,7
70	6/2
72 74 76	65,9
74	67,5
76	69,1
78	65,9 67,5 69,1 70,7
80	72,3

Fig. 6

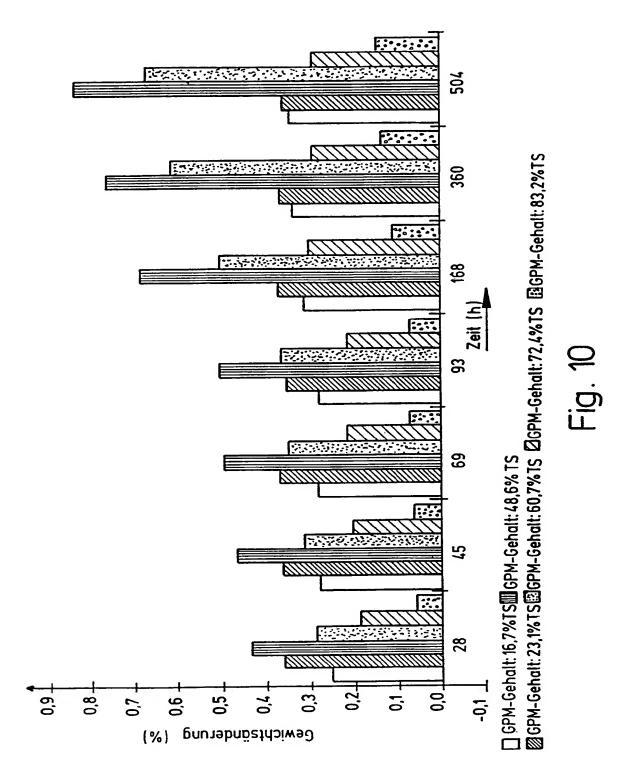


\*\*: Gesamt-Verhältnis am Anfang 3,5 Zusammensetzung gesättigter "Isomalt" – Lösungen Verhältnis (GPS / GPM) 2 2,5  $\log \Re \ \mathrm{Wasser} \ (\ \mathrm{g}\ /\ \mathrm{g}\ )**$  $\overline{z}$ Fig. 8 0,5 5, 3,5 2,5

Auflösekinetik von Modell – Komprimaten GPS-reiche Fraktion (80% GPS) GPM-reiche Fraktion (86% GPM)



10 / 10



**ERSATZBLATT (REGEL 26)** 

PCT/EP 96/03740 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A23G3/00 A23L1/ A23L1/236 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A23G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ' Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. EP,A,O 625 578 (SÜDZUCKER) 23 November 1-9, 14-16, 18-22 see the whole document WO,A,95 07622 (WRIGLEY) 23 March 1995 Y 1-9. 14-16. 18-22 see page 1, line 9-13; claims; examples see page 13, line 27-33 see page 6, line 5-9 see page 10, line 32-37 see page 18, line 13 - page 19, line 36 A,P DE,A,195 23 008 (GADOT BIOCHEMICAL 1,10,11, INDUSTRIES) 4 January 1996 see the whole document Further documents are listed in the continuation of box C. X Х Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ments, such combination being obvious to a person skilled \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 0 6, 02, 97 17 January 1997

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Fax: (+31-70) 340-3016

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Authorized officer

Guyon, R

		PC1/EP 96/03/40
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,4 317 838 (S. R. CHERUKURI ET AL.) 2 March 1982 see column 2, line 60 - line 65; claim 1 see column 3, line 18 - column 4, line 34	1-7
Y	US,A,4 961 935 (S. R. CHERUKURIET AL.) 9 October 1990 see the whole document	1-7
4	WO,A,92 13866 (SÜDZUCKER) 20 August 1992 see the whole document	1
A	DE,A,37 15 919 (SCHWENGERS D.) 1 December 1988 see column 1, line 67 - column 2, line 37;	1
A	claims 1,3,4 ———————————————————————————————————	
:	Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-337070 XP002022953 & JP,A,62 148 496 (MITSUI SEITO) , 2 July 1987	
Y	US,A,4 792 453 (WRIGLEY) 20 December 1988 cited in the application see the whole document	1
<b>Y</b> ,P	US,A,5 525 360 (WRIGLEY) 11 June 1996 see column 4, line 14-19 see column 5, line 24 - line 51 see column 6, line 57 - line 63	1
Y	W0,A,89 07895 (WRIGLEY) 8 September 1989 see claims 1,16,17	1
A	EP,A,O 431 376 (COIA K.ET AL.) 12 June 1991 see the whole document	
A	EP,A,O 625 311 (D. BOUINGUIEZ ET AL.) 23 November 1994 cited in the application	
A	DATABASE WPI Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-337070 XP002022954 & JP,A,62 148 496 (MITSUI SEITO) , 2 July 1987 see abstract	

Form PCT/ISA/218 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nation on patent family members

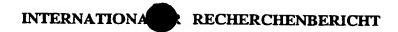
ational Application No PCT/EP 96/03740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent f memb		Publication date
EP-A-625578	23-11-94	AT-T- AU-B- AU-A- DE-D- ES-T- JP-A- US-A-	140032 666073 6194094 59303142 2089691 7051079 5578339	15-07-96 25-01-96 10-11-94 08-08-96 01-10-96 28-02-95 26-11-96
WO-A-9507622	23-03-95	AU-A- AU-A- AU-A- CA-A- CA-A- EP-A- EP-A- WO-A- WO-A-	5162093 7687394 8070894 2170498 2170499 0719093 0719094 9507624 9507625	03-04-95 03-04-95 03-04-95 23-03-95 23-03-95 03-07-96 03-07-96 23-03-95 23-03-95
DE-A-19523008	04-01-96	CA-A- JP-A- NL-A-	2150740 8176184 1000511	27-12-95 09-07-96 02-01-96
US-A-4317838	02-03-82	AU-B- AU-A- BE-A- DE-A- FR-A- GB-A,B	534011 6016680 884317 3025646 2486364 2079129	22-12-83 14-01-82 15-01-81 28-01-82 15-01-82 20-01-82
US-A-4961935	09-10-90	AU-A- CA-A- DE-D- DE-T- EP-A- ES-T- JP-A-	2459688 1335481 3888517 3888517 0328849 2050720 1202255	29-06-89 09-05-95 21-04-94 23-06-94 23-08-89 01-06-94 15-08-89
WO-A-9213866	20-08-92	DE-A-	4103681	13-08-92
DE-A-3715919	01-12-88	NONE		

Information on patent family members

tional Application No PCT/EP 96/03740

Patent document cited in search report	Publication date		family ber(s)	Publication date
US-A-4792453	20-12-88	AU-B-	612367	11-07-91
		AU-A-	1721288	06-12-88
		CA-A- DE-D-	1329891	31-05-94 17-02-94
		DE-T-	3886895 3886895	28-04-94
		EP-A-	0314739	10-05-89
		FI-B-	93689	15-02-95
		FI-C-	93689	26-05-95
		JP-T-	2500483	22-02-90
		WO-A-	8808671	17-11-88
US-A-5525360	11-06-96	EP-A-	0664672	02-08-95
W0-A-8907895	08-09-89	AU-B-	614108	22-08-91
		AU-A-	2929789	22-09-89
		CA-A-	1332531	18-10-94
		EP-A-	0356471	07 <i>-</i> 03 <i>-</i> 90
		FI-B-	96568	15-04-96
		US-A-	4976972	11-12-90
EP-A-431376	12-06-91	US-A-	4971798	20-11-90
		CA-A-	2028931	31-05-91
		DE-D-	69004221	02-12-93
		DE-T-	69004221	28-04-94
		ES-T- JP-A-	2060902 3209337	01-12-94 12-09-91
		JP-A-	3209337 	15-03-31
EP-A-625311	23-11-94	FR-A-	2705207	25-11-94
		AU-A-	6311094	24-11-94
		CA-A-	2123651	18-11-94
		FI-A-	942267	18-11-94
		JP-A-	7132051	23-05-95
		NO-A-	941836	18-11-94
		US-A-	5478593	26-12-95
		US-A-	5571547	05-11-96



ationales Aktenzeichen PCT/EP 96/03740

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 1PK 6 A23G3/00 A23L1/236

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A23G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

1	C.	ALS	W	ESENTLICH	ANG	GESEHENE	UNI	ERLA	GEN
1	1/-		$\cdot$	Danishan		M-==:(C-==1:-1			

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Υ	EP,A,O 625 578 (SÜDZUCKER) 23.November 1994	1-9, 14-16, 18-22
	siehe das ganze Dokument	
Y	WO,A,95 07622 (WRIGLEY) 23.März 1995	1-9, 14-16, 18-22
	siehe Seite 1, Zeile 9-13; Ansprüche; Beispiele 1-4	10-22
	siehe Seite 13, Zeile 27-33 siehe Seite 6, Zeile 5-9 siehe Seite 10, Zeile 32-37	
	siehe Seite 18, Zeile 13 - Seite 19, Zeile 36	
	-/	

$\mathbf{x}$	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entrehmen
	entrehmen

Siehe Anhang Patentfamilie X

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeltegenden Prinzips oder der ihr zugrundeltegenden Theone angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts **0 6**. 02. 97

#### 17.Januar 1997

Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehorde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016

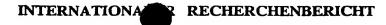
Guyon, R

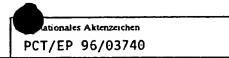
Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)



PCT/EP 96/03740

	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	10 4 1 N-
Categorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	DE,A,195 23 008 (GADOT BIOCHEMICAL INDUSTRIES) 4.Januar 1996 siehe das ganze Dokument	1,10,11,
Y	US,A,4 317 838 (S. R. CHERUKURI ET AL.) 2.März 1982 siehe Spalte 2, Zeile 60 - Zeile 65; Anspruch 1 siehe Spalte 3, Zeile 18 - Spalte 4, Zeile 34	1-7
Υ	US,A,4 961 935 (S. R. CHERUKURIET AL.) 9.0ktober 1990 siehe das ganze Dokument	1-7
A	WO,A,92 13866 (SÜDZUCKER) 20.August 1992 siehe das ganze Dokument	1
A	DE,A,37 15 919 (SCHWENGERS D.) 1.Dezember 1988 siehe Spalte 1, Zeile 67 - Spalte 2, Zeile 37; Ansprüche 1,3,4	1
A	DATABASE WPI Week 8748 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-337070 XP002022953 & JP,A,62 148 496 (MITSUI SEITO) , 2.Juli 1987	
Y	US,A,4 792 453 (WRIGLEY) 20.Dezember 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1
<b>Y,</b> P	US,A,5 525 360 (WRIGLEY) 11.Juni 1996 siehe Spalte 4, Zeile 14-19 siehe Spalte 5, Zeile 24 - Zeile 51 siehe Spalte 6, Zeile 57 - Zeile 63	1
Y	WO,A,89 07895 (WRIGLEY) 8.September 1989 siehe Ansprüche 1,16,17	1
A	EP,A,O 431 376 (COIA K.ET AL.) 12.Juni 1991 siehe das ganze Dokument	
A	EP,A,O 625 311 (D. BOUINGUIEZ ET AL.) 23.November 1994 in der Anmeldung erwähnt	
	-/	





C/F	ALC WEST COLLAND COLLA	PCI/EP 9	
C.(Fortsetzu Kategorie*	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komit	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommung der Veröffentlich unter Angabe der Ve		

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Angaben zu Veröffentlissungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 96/03740

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	
EP-A-625578	23-11-94	AT-T- AU-B-	140032 666073	15-07-96 25-01-96
		AU-A- DE-D-	6194094 59303142	10-11-94 08-08-96
		ES-T-	2089691	01-10-96
		JP-A- US-A-	7051079 5578339	28-02-95 26-11-96
		03-4-	3376333	
WO-A-9507622	23-03-95	AU-A- AU-A-	5162093 7687394	03-04-95 03-04-95
		AU-A-	8070894	03-04-95
		CA-A-	2170498	23-03-95
		CA-A-	2170499	23-03-95
		EP-A-	0719093	03-07-96
		EP-A- WO-A-	0719094 9507624	03-07-96 23-03-95
		WO-A-	9507625	23-03-95
DE-A-19523008	04-01-96	CA-A-	2150740	27-12-95
		JP-A-	8176184	09-07-96
		NL-A-	1000511	02-01-96
US-A-4317838	02-03-82	AU-B-	534011	22-12-83
		AU-A-	6016680	14-01-82
		BE-A- DE-A-	884317 3025646	15-01-81 28-01-82
		FR-A-	2486364	15-01-82
		GB-A,B	2079129	20-01-82
US-A-4961935	09-10-90	AU-A-	2459688	29-06-89
		CA-A-	1335481	09-05-95
		DE-D-	3888517	21-04-94
		DE-T- EP-A-	3888517 0328849	23-06-94 23-08-89
		ES-T-	2050720	01-06-94
		JP-A-	1202255	15-08-89
WO-A-9213866	20-08-92	DE-A-	4103681	13-08-92
DE-A-3715919	01-12-88	KEINE		

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlitzungemale zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 96/03740

Im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er Patentfan		Datum der Veröffentlichung
US-A-4792453	20-12-88	AU-B- AU-A- CA-A- DE-D- DE-T- EP-A- FI-B- FI-C- JP-T- WO-A-	612367 1721288 1329891 3886895 3886895 0314739 93689 93689 2500483 8808671	11-07-91 06-12-88 31-05-94 17-02-94 28-04-94 10-05-89 15-02-95 26-05-95 22-02-90 17-11-88
US-A-5525360	11-06-96	EP-A-	0664672	02-08-95
WO-A-8907895	08-09-89	AU-B- AU-A- CA-A- EP-A- FI-B- US-A-	614108 2929789 1332531 0356471 96568 4976972	22-08-91 22-09-89 18-10-94 07-03-90 15-04-96 11-12-90
EP-A-431376	12-06-91		4971798 2028931 59004221 59004221 2060902 3209337	20-11-90 31-05-91 02-12-93 28-04-94 01-12-94 12-09-91
EP-A-625311	23-11-94	FR-A- AU-A- CA-A- FI-A- JP-A- NO-A- US-A- US-A-	2705207 6311094 2123651 942267 7132051 941836 5478593 5571547	25-11-94 24-11-94 18-11-94 18-11-94 23-05-95 18-11-94 26-12-95 05-11-96

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

## PCT

#### LTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUN Internationales Büro



# INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A1

- (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/39978
- (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

17. September 1998 (17.09.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

A23G 3/00, 3/04

PCT/EP98/00750

- (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Februar 1998 (11.02.98)
- (30) Prioritätsdaten:

197 09 304.3

7. März 1997 (07.03.97)

DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT MANNHEIM/OCHSENFURT [DE/DE]; Maximilianstrasse 10, D-68165 Mannheim (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILLIBALD-ETTLE, Ingrid [DE/DE]; Arzheimer Strasse 36, D-76829 Landau (DE). MIKLA, Ondrej [SK/AT]; Lagergasse 31, A-3425 Langenlebarn (AT).
- (74) Anwälte: SCHRELL, Andreas usw.; Maybachstrasse 6A, D-70469 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, IL, JP, MX, NZ, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansi

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HARD CARAMELS AND TABLETS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HARTKARAMELLEN UND TABLETTEN

## (57) Abstract

A process is disclosed producing a vitreous molten mass from sweeteners by means of an extruder, in particular a double screw extruder. The sweetener is introduced into an inlet zone (110) of the extruder (100), is extruded in a melting zone (120) at an increased temperature, in a vacuum zone (130) at a reduced and increased pressure and finally temperature, in a cooling zone (140) at a reduced temperature, forming a vitreous molten mass.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer glasartigen Schmelze aus Süßungsmittel 15

16 T7 T8

1 2 3 4 5 6 7 8 9

T1 T2 T3 T4 T5

B

110 120 130 140

mittels eines Extruders, insbesondere eines Doppelschnecken-Extruders, bei dem das Süßungsmittel in eine Aufgabezone (110) des Extruders (100) eingebracht, in einer Aufschmelzzone (120) unter erhöhter Temperatur, in einer Vakuumierungszone (130) unter vermindertem Druck und erhöhter Temperatur und in einer Kühlzone (140) unter verminderter Temperatur extrudiert und eine glasartige Schmelze erhalten wird.

D\_\_\_9839978A1\_I\_>

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AΤ	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	บร	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 98/39978 PCT/EP98/00750

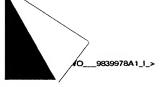
## <u>Verfahren</u> <u>zur Herstellung von Hartkaramellen und</u> Tabletten

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer glasartigen Schmelze aus einem Süßungsmittelgemisch.

Die Herstellung von Zuckermassen für Confiseriezwecke mittels eines Extrusionsverfahrens ist bekannt. Die DE 24 61 543 C2 beschreibt ein derartiges Verfahren, bei dem Glucosesirup und Kristallzucker in einen Doppelschnecken-Extruder eingebracht, diese Mischung unter erhöhter Temperatur
und erhöhtem Druck durchgeknetet, entspannt und
komprimiert wird. Man erhält eine entkristallisierte, geschmolzene Zuckermasse, die zur Herstellung von beispielsweise Hartkaramellen weiter verwendet werden kann.

Aus der US 5,472,733 ist ein Verfahren zur Herstellung einer glasartigen Schmelze bekannt, wobei ein Süßungsmittel in einen Doppelschnecken-Extruder eingebracht, das Süßungsmittel geschmolzen und durch verstellbare Schikanen geführt wird. Es wird beschrieben, daß durch das Einstellen bestimmter, durch ein Druckventil einstellbarer Druckverhältnisse und bestimmter Temperierungen eine glasartige Schmelze erhalten werden kann.



Die beschriebenen Verfahren weisen den Nachteil auf, daß die erhaltene glasartige Schmelze beim Austritt aus dem Extruder vergleichsweise hohe Temperaturen aufweist und daher auf entsprechend langen Kühlbändern abgekühlt werden muß. Dies bedingt einen größeren apparativen Aufwand und einen größeren Bauraum der Kühlbänder sowie verlängerte Kühlzeiten. Zudem muß das Einarbeiten von Aromen und Wirkstoffen bei hohen Temperaturen erfolgen, was sich in vielen Fällen nachteilig auf die Stabilität der eingearbeiteten Aromen und Wirkstoffe auswirkt.

Das der Erfindung zugrundeliegende technische Problem liegt also darin, ein Verfahren zur Herstellung einer für Confiseriezwecke geeigneten, vorzugsweise zuckerfreien, glasartigen Schmelze bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile überwindet, insbesondere zu einem leicht weiter verarbeitbaren Produkt führt.

der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem wird durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer, vorzugsweise zuckerfreien, glasartigen Schmelze aus einem Süßungsmittelgemisch gelöst, wobei das Süßungsmittelgemisch in die Aufgabezone eines Extruders, insbesondere eines Doppelschnecken-Extruders, eingebracht, anschließend in einer Aufschmelzzone unter erhöhter Temperatur, in einer sich daran schließenden Vakuumierungszone unter vermindertem Druck und erhöhter Temperatur und in einer sich daran anschließenden Kühlzone unter verminderter Temperatur extrudiert und eine glasartige Schmelze erhalten wird. Das erfindungsgemäße Verfahren führt also dazu, daß eine glasartige Schmelze erhalten wird, die beim Austritt aus dem Extruder eine -gegenüber der in der Aufschmelzzone vorherrschenden Temperatur- verminderte Temperatur aufweist und daher wesentlich schneller und auf kürzeren Kühlbändern abgekühlt werden kann. Zudem ist es möglich, in der Kühlzone Aromen und/oder Wirkstoffe, insbesondere pharmazeutische Wirkstoffe, bei niedrigeren Temperaturen einzuarbeiten.

Selbstverständlich ist es auch möglich, die Aromen und/oder Wirkstoffe in das Süßungsmittelgemisch oder Süßungsmittel bereits vor Einbringen in die Aufgabezone einzubringen, wenn die Aromen oder Wirkstoffe temperaturstabil sind.

Der Einsatz von sogenannten "In-Line-Mixern", die üblicherweise zu diesem Zweck beim traditionellen Extrusionsverfahren eingesetzt werden, kann entfallen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist ferner insofern vorteilhaft, als daß der apparative Aufwand, insbesondere der Aufbau des Schneckenextruders, vergleichsweise einfach ist. Ein erfindungsgemäß einsetzbarer Schneckenextruder benötigt keine verstellbaren Schikanen oder Schraubenelemente, die den Strom der Extrusionsmasse regulieren und ist kommerziell bei der Firma Togum erhältlich.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem Süßungsmittel ein Stoff mit ein Süßempfinden auslösenden Eigenschaften verstanden, der je nach konkreter Ausführung in Nahrungsmitteln, Genußmitteln, Pharmazeutica oder ähnlichen Verwendung findet und der als Träger oder Zusatzstoff zu pharmazeutisch aktiven Wirkstoffen, Aromen, Geschmacks-, Geruchs- oder Farbstoffen dienen kann. In besonders vorteilhafter Weise enthält das für

das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Süßungsmittelgemisch 100% der nachgestehend aufgeführten Süßungsmittel oder ein Gemisch mindestens zwei dieser Süßungsmittel. Es kann aber auch vorgesehen sein, daß das Süßungsmittelgemisch nur 1-99%, vorzugsweise 50-95%, der nachstehend genannten Süßungsmittel enthält und zusätzlich Aromen, Wirkstoffe, Mineralien, Salze, Träger- und Füllstoffe, z.B. Polymere, aufweist.

Das Süßungsmittel kann Inulin, Invertzucker, ein aus der DE 25 20 173 A1 bekanntes 1:1-Gemisch aus  $6-0-\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6-GPS) und 1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1-GPM), ein in der EP 0 625 578 B1 beschriebenes Süßungsmittel aus 1,6-GPS, 1,1-GPM, 1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1-GPS), Mannit, Sorbit und Oligosacchariden, Polydextrose, hydriertes und nicht hydriertes Stärkehydrolysat, ein Zuckeralkohol, ein Monosaccharid oder Disaccharid sowie ein Polysaccharid sein. Als Monosaccharid oder Disaccharid kommt insbesondere Xylose, Ribulose, Glucose, Mannose, Fructose, Isomaltose, Isomaltulose, Galactose, Saccharose, Maltose und ähnliches in Betracht. Als Zuckeralkohol kommt Sorbit, Xylit, Mannit, Galactit, Maltit, 1,6-GPS, 1,1-GPS, 1,1-GPM und ähnliches in Betracht.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einer Aufgabezone eines Extruders der Bereich des Extruders verstanden, in den das zu extrudierende Süßungsmittelgemisch eingebracht wird. Unter der Aufschmelzzone wird der Bereich des Extruders verstanden, in dem unter erhöhter Temperatur das Aufschmelzen und Entkristallisieren des eingesetzten Süßungsmittelgemisches stattfindet. Unter der Vakuumierungszone wird der Bereich des Extruders

verstanden, in dem die Extrusion unter vermindertem Druck stattfindet. Unter der Kühlzone wird der Bereich des Extruders verstanden, in dem die während des Aufschmelzprozesses erhitzte Extrusionsmasse (Schmelze) graduell abgekühlt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer abgekühlten glasartigen Schmelze, die in vorteilhafter Weise in prägefähiger Form vorliegt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt in der Aufschmelzzone des Extruders eine Temperatur von 130° C bis 210° C, vorzugsweise von 170° C bis 210° C vor. In besonders vorteilhafter Weise ist vorgesehen, die Aufschmelzzone in mehrere Segmente zu unterteilen, die unterschiedliche Temperaturen aufweisen. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, vier Segmente in der Aufschmelzzone vorzusehen, wobei im ersten Segment eine Temperatur von 177° C, im zweiten Segment eine Temperatur von 205° C, im dritten Segment eine Temperatur von 188° C und im vierten Segment eine Temperatur von 191° C vorherrscht.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, in der Vakuumierungszone eine Temperatur von 120° C bis 160° C, insbesondere von 133° C, einzustellen.

Die Erfindung sieht bevorzugt vor, in der Vakuumierungszone einen Druck von 0,70 bis 0,98 bar, insbesondere von 0,78 bar, einzustellen.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird vorgesehen, in der Kühlzone eine Temperatur von 60° C bis 130° C, vorzugsweise 80° C bis 120° C, einzustellen. Die Erfindung sieht ins-

PCT/EP98/00750

besondere vor, die Kühlzone in mehrere Segmente aufzuteilen, in denen unterschiedliche Temperaturen vorliegen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind drei Segmente, wobei im ersten Segment eine Temperatur von 120° C, im zweiten Segment eine Temperatur von 120° C und im dritten Segment eine Temperatur von 80° C einzustellen ist.

Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Temperatur im Mantel des Extruders und nicht in der Schmelze. Die Temperatur in der Schmelze liegt ca. 20 bis 30° C unterhalb der Manteltemperatur.

Die Erfindung sieht in vorteilhafter Weise vor, den Extruder als Doppelschnecken-Extruder auszuführen.

Selbstverständlich ist die Erfindung mittels beliebiger Extruder durchführbar, solange diese den erfindungsgemäßen Parametern entsprechend konfiguriert werden können.

Die Erfindung sieht in einer besonders bevorzugten Ausführungsform vor, den Extruder an seinem Ende zu verschließen und die Extrusionsmasse nach unten abzuführen. Gemäß dieser Ausführungsform ergibt sich eine besonders klare, blasenarme Schmelze. Selbstverständlich ist es auch möglich, den Extruder an seinem Ende nicht zu verschließen, sondern mit einer Austrittsdüse zu versehen. Die Extrusionsmasse tritt dann nicht nach unten, sondern in geradliniger Verlängerung der Längsachse der Schnecke aus dem Extruder aus.

Die Erfindung betrifft auch eine glasartige Schmelze, die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden ist, einen prägefähigen Strang, der sich beispielsweise zur Herstellung von Hartkaramellen oder Tabletten eignet, und die Schmelze enthaltende Produkte. In vorteilhafter Weise ist bei der Weiterverarbeitung vor der Prägung der Schmelze eine weitere Abkühlung der Schmelze auf Kühlbändern nicht erforderlich.

Die Erfindung betrifft auch eine Verwendung einer glasartigen Schmelze gemäß der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von, bevorzugt pharmazeutisch aktive Wirkstoffe enthaltenden, Tabletten, insbesondere durch Verpressen, oder Hartkaramellen.

Die Erfindung betrifft demgemäß auch, vorzugsweise zuckerfreie, Hartkaramellen und Tabletten, die die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Schmelze enthalten und die sich mittels üblicher Verfahren aus dieser Schmelze herstellen lassen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Zeichnungen und dazugehörigen Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- Figur 1 schematisch den Aufbau eines erfindungsgemäß einsetzbaren Extruders und
- Figur 2 eine weitere Ausführungsform eines derartigen Extruders, der einen Einlaß zur Dosierung von Wirkstoffen und Aromen aufweist.

Die Figur 1 verdeutlicht in schematischer Weise den Aufbau eines Doppelschnecken-Extruders 100, (Togum, TO-EX 70) mit einem Schneckendurchmesser von 70 mm und einer Länge von ca. 4,0 m. Der Extruder ist mit einer maximalen Leistung von 33 kW ausgeführt und arbeitet mit einer Drehzahl von 8 Umdrehungen pro Minute.

Der Extruder 100 weist an einem Ende eine Aufgabezone 110 auf, die als Segment 1 ausgeführt ist. Das Segment 1 weist eine nach oben gerichtete Öffnung 15 zum Einbringen des Süßungsmittelgemisches (Pfeil) auf. Der Aufgabezone 110 schließt sich die Aufschmelzzone 120 an. Die Aufschmelzzone 120 ist in vier Segmente 2, 3, 4 und 5 unterteilt, wobei in der Zone 2 die Temperatur  $T_1$  177° C, in der Zone 3 die Temperatur  $T_2$  205° C, in der Zone 4 die Temperatur  $T_3$  188° C und in der Zone 5 die Temperatur  $T_4$  191° C herrscht.

Die Zonen 2 bis 5 sind isoliert und elektrisch beheizt (B).

Der Aufschmelzzone 120 schließt sich die Vakuumierungszone 130 an, die in Form des Segmentes 6 ausgeführt ist und eine Temperatur T<sub>5</sub> 133° C aufweist. Auch hier ist eine elektrische Beheizung B vorgesehen. Dadurch wird während der Vakuumierung aufspritzendes Material abgeschmolzen. In der Vakuumierungszone 6 herrscht ein Luftdruck P von 0,78 bar, der dem Entgasen der Schmelze dient.

An die Vakuumierungszone 130 schließt sich die Kühlzone 140 an, die in Form von drei Segmenten 7, 8, 9 ausgeführt ist. Das Segment 7 weist eine Temperatur  $T_6$  von 120° C, das Segment 8 eine Temperatur von  $T_7$  von 120° C und das Segment 9 eine Temperatur von  $T_8$  von 80° C auf. Segment 9 weist eine

nach unten gerichtete Auslaßöffnung 20 auf, aus der die abgekühlte glasartige Schmelze (Pfeil) tritt.

Die Temperaturmessungen erfolgen im Extrudermantel. Die Temperatur der Extrusionsmasse liegt ca. 20 bis 30° unterhalb der Manteltemperatur.

Zur Durchführung der vorliegenden Erfindung eignen sich beispielsweise Doppelschnecken-Extruder der Firma Togum, die im Handel unter dem Namen TO-EX erhältlich und gemäß den Vorgaben der vorliegenden Erfindung einzustellen sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren verläuft wie folgt:

Nachdem mittels elektrischer Beheizung B und durch beispielsweise mittels sogenannter "Single-Geräte" durchgeführter Flüssigkeitskühlung K die genannten Temperaturen in den einzelnen Segmenten des Extruders 100 eingestellt wurden, wird durch die Einlaßöffnung 15 in das Segment 1 Isomalt R (ein nahezu äguimolares Gemisch aus 1,1-GPM und 1,6-GPS) eingebracht. Das Süßungsmittelgemisch wird in einem Massenstrom von 50 kg Schmelze pro Stunde durch die Doppelschnecken, die sich mit einer Drehzahl von 8 Umdrehungen pro Minute drehen, durch die Aufschmelzzone 120, die Vakuumierungszone 130 und die Kühlzone 140 befördert, wobei das Süßungsmittelgemisch geschmolzen, entgast und abgekühlt wird. Die Schmelze wird nicht mittels gesonderter Knetelemente oder Schikanen bearbeitet. Nach Abkühlung der Schmelze auf oder unter 100° C wird diese aus dem Segment 9 nach unten abgeführt. Man erhält eine klare, blasenarme Schmelze mit einer Temperatur von unter beziehungsweise um 100° C. Die Schmelze weist einen Wassergehalt von deutlich unter 2 Gew.-% auf

und kann auf die Temperatur eines prägefähigen Stranges, d.h. etwa 80%, abgekühlt oder direkt geprägt werden.

Zur Herstellung von Hartkaramellen wird der prägefähige Strang zunächst über einen Kegelroller geführt und dann mittels einer üblichen Prägemaschine zu Hartkaramellen geprägt.

Zur Herstellung von Tabletten wird der prägefähige Strang beispielsweise durch Walzen geführt wie z.B. in der EP 0 240 906 B1 beschrieben, und dabei die gewünschte Tablettenform erzeugt.

Die Figur 2 stellt einen im wesentlichen dem Aufbau des Extruders der Figur 1 gleichenden Aufbau eines weiteren Extruders dar, wobei jedoch in der Kühlzone 140, insbesondere im Segment 8, eine Einlaßöffnung 30 vorgesehen ist, durch die pharmazeutisch aktive Wirkstoffe, Aromen, Geschmacksstoffe, Geruchsstoffe oder Farbstoffe zugeleitet werden können. Aufgrund der in der Zone 140 vorliegenden geringeren Temperatur der Schmelze wird das Spektrum der in die Schmelze einarbeitbaren Substanzen und deren Stabilität erhöht.

### Ansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung einer glasartigen Schmelze aus mindestens einem Süßungsmittelgemisch mittels eines Extruders, insbesondere eines Doppelschnecken-Extruders, bei dem das Süßungsmittelgemisch in eine Aufgabezone (110) des Extruders (100) eingebracht, in einer Aufschmelzzone (120) unter erhöhter Temperatur, in einer Vakuumierungszone (130) unter vermindertem Druck und erhöhter Temperatur und in einer Kühlzone (140) unter verminderter Temperatur und eine glasartige Schmelze erhalten wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Aufschmelzzone (120) eine Temperatur von 130° C bis 210° C, insbesondere 170° C bis 210° C, vorliegt.
- 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Vakuumierungszone (130) eine Temperatur von 120° C bis 160° C, insbesondere 133° C, vorliegt.
- 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Vakuumierungszone (130) ein Druck von 0,70 bis 0,98 bar, insbesondere 0,78 bar, vorliegt.

- 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Kühlzone (140) eine Temperatur von 60° C bis 130° C, insbesondere 80° C bis 120° C, vorliegt.
- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufschmelzzone (120) in mehrere jeweils unterschiedliche Temperaturen aufweisende Segmente (2,3,4,5), insbesondere vier Segmente (2,3,4,5) mit Temperaturen von 177° C, 205° C, 188° C und 191° C, unterteilt ist.
- 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlzone (140) in mehrere jeweils unterschiedliche Temperaturen aufweisende Segmente (7,8,9), insbesondere drei Segmente (7,8,9) mit Temperaturen von 120° C, 120° C und 80° C, unterteilt ist.
- 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüdadurch gekennzeichnet, daß die glasartige Schmelze aus dem letzten Segment (9) des Extruders (100) nach unten abgeführt wird.
- 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüdadurch gekennzeichnet, daß die glasartige Schmelze nach Verlassen des Extruders (100), insbesondere auf Kühlbändern, weiter abgekühlt wird.
- 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder (100) mit einer Drehzahl von 8 Umdrehungen pro Minute betrieben wird.
- 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Kühlzone

- (140) Aromen, Mineralien, Salze, Geschmacks-, Geruchs-, Farbstoffe oder pharmazeutisch aktive Wirkstoffe in die Schmelze eingebracht werden.
- 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das in dem Süßungsmittelgemisch enthaltende Süßungsmittel ein Monosaccharid, Disaccharid, Polysaccharid, Zukkeralkohol, eine Polydextrose, Maltodextrin, Inulin oder ein Gemisch davon ist.
- 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das in dem Süßungsmittelgemisch enthaltende Süßungsmittel Xylose, Ribulose, Glucose, Mannose, Galactose, Fructose, Maltose, Invertzucker, hydriertes und nichthydriertes Stärkehydrolysat, Sorbit, Xylit, Lactit, Mannit, Galactit, Maltit, 1,1-GPM (1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit), 1,1-GPS (1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit), 1,6-GPS (6-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit), Isomaltulose, Maltulose, Saccharose, Trehalulose, Lactulose oder ein Gemisch dieser Stoffe ist.
- 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das in dem Süßungsmittelgemisch enthaltende Süßungsmittel ein Gemisch, insbesondere ein nahezu äquimolares Gemisch, aus 1,6-GPS (6-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit) und 1,1-GPM (1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit) ist.
- 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das in dem Süßungsmittelgemisch enthaltende Süßungsmittel ein Gemisch aus 1,6-GPS  $(6-0-\alpha-D-Glucopyranosyl-D-sorbit)$ , 1,1-GPM  $(1-0-\alpha-D-Glucopyranosyl-D-mannit)$ ,

- 1,1-GPS (1-0- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit), Mannit und Sorbit ist.
- 16. Glasartige Schmelze, herstellbar nach einem der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 15.
- 17. Verwendung einer glasartigen Schmelze nach Anspruch 16 zur Herstellung von Tabletten oder Hartkaramellen.
- 18. Tablette, enthaltend eine glasartige Schmelze, herstellbar nach einem der Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 15.
- 19. Hartkaramelle, enthaltend eine glasartige Schmelze, herstellbar nach einem der Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 15.

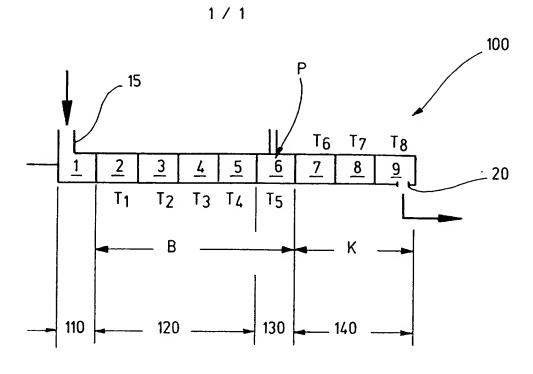


Fig. 1

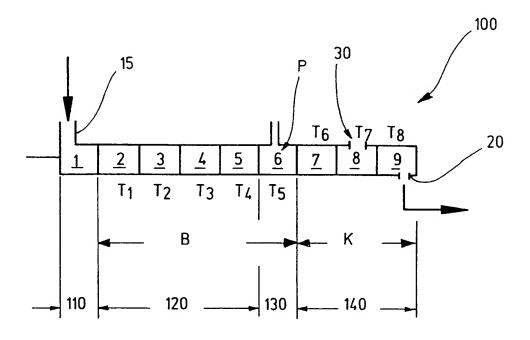


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Itional Application No PCT/EP 98/00750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A23G3/00 A23G3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 - A23G

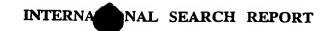
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 472 733 A (M. DEGADY ET AL.) 5 December 1995 cited in the application	1,2,4-9, 11-13, 16-19
Υ	see the whole document	13-15
Y	FR 2 733 122 A (SUCRERIES ET DISTILLERIES DE L'AISNE) 25 October 1996	1,2,4-9, 11-13, 16-19
	see claims; examples	
P,X Y	WO 97 30598 A (SÜDZUCKER) 28 August 1997	1 13-15
	see claims; examples 2,3	
	-/	
	·	

Further documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publicationdate of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "8" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  9 July 1998	Date of mailing of the international search report $16/07/1998$
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Guyon, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



In: nal Application No PCT/EP 98/00750

		PCT-EP 98/00/50
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 24 61 543 A (CREUSOT-LOIRE) 10 July 1975 cited in the application	1,3,4
A	see the whole document  EP 0 175 160 A (MILEI) 26 March 1986	1,2,5-7,
	see page 4, line 19 - page 5, line 18; examples	11,12, 16-19
Α	US 5 013 575 A (J.SUCHARD) 7 May 1991 see column 5, line 2 - line 8; claims; figures	1,2,5
Α	US 4 732 775 A (WERNER & PFLEIDERER) 22 March 1988 see the whole document	1
Α	GB 2 131 670 A (UNITED BISCUITS) 27 June 1984 see page 2, line 3 - line 71; claims; examples	1-5,12, 16-19
A	DE 25 20 173 A (SÜDZUCKER) 2 December 1976 cited in the application	13-15
Α	EP 0 625 578 A (SÜDZUCKER) 23 November 1994 cited in the application	13-15
A	US 4 567 055 A (A. E. STALEY) 28 January 1986	
Α	US 4 948 615 A (NAT.STARCH) 14 August 1990 see column 8, line 60 - column 9, line 5; claims 1,2,4,7; examples	1,12
	·	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

on on patent family members

PCT/EP 98/00750

Patent docume	ent	Publication		atent family	Publication
cited in search re	port	date	····	nember(s)	date
US 5472733	Α	05-12-1995	CA	2199965 A	23-05-1996
			CZ	9701391 A	13-08-1997
			EP	0794708 A	17-09-1997
			PL	319902 A	01-09-1997
			SK	60797 A	10-09-1997
			WO	9614759 A	23-05-1996
FR 2733122	2 A	25-10-1996	NONE		
WO 9730598	 3 A	28-08-1997	DE	19606968 A	28-08-1997
., •			AU	1794197 A	10-09-1997
DE 2461543	 3 A	10-07-1975	FR	2288475 A	21-05-1976
DE 2101010			GB	1467626 A	16-03-1977
			NL.	7416567 A,	3, 01-07-1975
			US	3983862 A	05-10-1976
EP 175160	Α	26-03-1986	DE	3434282 A	27-03-1986
US 5013575	5 A	07-05-1991	DE	3806471 A	14-09-1989
00 301007		0. 00	CA	1333675 A	27-12-1994
			EP	0330907 A	06-09-1989
			JP	2035043 A	05-02-1990
US 473277	 5 A	22-03-1988	DE	3341090 A	23-05-1985
00 170277	•	22 40 2000	FR	2554685 A	17-05-1985
			GB	2149637 A,	B 19-06-1985
			JP	1875392 C	07-10-1994
			JP	60118177 A	25-06-1985
			NL	8403165 A	03-06-1985
GB 213167	0 A	27-06-1984	NONE		
DE 252017	3 A	02-12-1976	AT	345855 B	10-10-1978
JL LJ2017	,		BE	841178 A	16-08-1976
			CA	1039718 A	03-10-1978
			CH	597254 A	31-03-1978
			DD	125937 A	01-06-1977
			DK	118276 A,	B, 07-11-1976

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No PCT/EP 98/00750

Patent documer		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
	——————————————————————————————————————	date			date
DE 2520173	Α		FR	2310354 A	03-12-1976
			GB	1483998 A	24-08-1977
			JP	51133217 A	18-11-1976
			JP	57036916 B	06-08-1982
			JP	1488665 C	23-03-1989
			JP	59036694 A	28-02-1984
			JP	63038359 B	29-07-1988
			JP	1435223 C	07-04-1988
			JP	57094271 A	11-06-1982
			JP	59041384 B	06-10-1984
			MX	3274 E	14-08-1980
			NL	7603870 A,B,	09-11-1976
			SE	429970 B´´	10-10-1983
			SE	7604128 A	07-11-1976
			SE	424692 B	09-08-1982
			SE	8005510 A	01-08-1980
			US	4233439 A	11-11-1980
			US	4117173 A	26-09-1978
EP 625578	A	23-11-1994	AT	140032 T	 15-07-1996
			AU	666073 B	25-01-1996
			AU	6194094 A	10-11-1994
			DE	59303142 D	08-08-1996
			DK	625578 T	11-11-1996
			ES	2089691 T	01-10-1996
			GR	3020742 T	30-11-1996
			IL	109569 A	10-03-1998
			JP	7051079 A	28-02-1995
			US	5578339 A	26-11-1996
US 4567055	Α	28-01-1986	JP	60227638 A	12-11-1985
US 4948615	A	14-08-1990	CA	1336327 A	18-07-1995
			JP	1758812 C	20-05-1993
			JP	3010644 A	18-01-1991
			JP	4049982 B	13-08-1992
			EΡ	0390960 A	10-10-1990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A23G3/00 A23G3/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A23G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	US 5 472 733 A (M. DEGADY ET AL.) 5.Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1,2,4-9, 11-13, 16-19 13-15
,	FR 2 733 122 A (SUCRERIES ET DISTILLERIES DE L'AISNE) 25.0ktober 1996 siehe Ansprüche; Beispiele	1,2,4-9, 11-13, 16-19
? , X ′	WO 97 30598 A (SÜDZUCKER) 28.August 1997 siehe Ansprüche; Beispiele 2,3	1 13-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichtworden ist</li> </ul>	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach deminternationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung tür einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9.Juli 1998	16/07/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Guyon, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

nspruch Nr.
·
1,3,4
1,2,5-7, 11,12,
16-19
1,2,5
1
1-5,12, 16-19
13-15
13-15
1,12

# INTERNATIONALER CHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen,

selben Patentfamilie gehören

ronales Aktenzeichen
PCT/EP 98/00750

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5472733 A	05-12-1995	CA 2199965 A CZ 9701391 A EP 0794708 A PL 319902 A SK 60797 A WO 9614759 A	23-05-1996 13-08-1997 17-09-1997 01-09-1997 10-09-1997 23-05-1996
FR 2733122 A	25-10-1996	KEINE	
WO 9730598 A	28-08-1997	DE 19606968 A AU 1794197 A	28-08-1997 10-09-1997
DE 2461543 A	10-07-1975	FR 2288475 A GB 1467626 A NL 7416567 A,B, US 3983862 A	21-05-1976 16-03-1977 01-07-1975 05-10-1976
EP 175160 A	26-03-1986	DE 3434282 A	27-03-1986
US 5013575 A	07-05-1991	DE 3806471 A CA 1333675 A EP 0330907 A JP 2035043 A	14-09-1989 27-12-1994 06-09-1989 05-02-1990
US 4732775 A	22-03-1988	DE 3341090 A FR 2554685 A GB 2149637 A,B JP 1875392 C JP 60118177 A NL 8403165 A	23-05-1985 17-05-1985 19-06-1985 07-10-1994 25-06-1985 03-06-1985
GB 2131670 A	27-06-1984	KEINE	·
DE 2520173 A	02-12-1976	AT 345855 B BE 841178 A CA 1039718 A CH 597254 A DD 125937 A DK 118276 A,B, FI 761068 A,B,	10-10-1978 16-08-1976 03-10-1978 31-03-1978 01-06-1977 07-11-1976 07-11-1976

# INTERNATIONALER REFERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie genören

Int Pales Aktenzeichen
PC17EP 98/00750

Im Recherchenberic geführtes Patentdok		Datum der Veröffentlichung		fitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2520173	Α		FR	2310354 A	03-12-1976
			GB	1483998 A	24-08-1977
			JP	51133217 A	18-11-1976
			JP	57036916 B	06-08-1982
			JP	1488665 C	23-03-1989
			JP	59036694 A	28-02-1984
			JP	63038359 B	29-07-1988
			JP	1435223 C	07-04-1988
			JP	57094271 A	11-06-1982
			JP	59041384 B	06-10-1984
			MX	3274 E	14-08-1980
			NL	7603870 A,B,	09-11-1976
			SE	429970 B	10-10-1983
			SE	7604128 A	07-11-1976
			SE	424692 B	09-08-1982
			SE	8005510 A	01-08-1980
			US	4233439 A	11-11-1980
			US	4117173 A	26-09-1978
EP 625578	Α	23-11-1994	AT	140032 T	15-07-1996
			AU	666073 B	25-01-1996
			ΑŪ	6194094 A	10-11-1994
			DE	59303142 D	08-08-1996
			DK	625578 T	11-11-1996
			ES	2089691 T	01-10-1996
			GR	3020742 T	30-11-1996
			IL	109569 A	10-03-1998
			JP	7051079 A	28-02-1995
			US	5578339 A	26-11-1996
US 4567055	Α	28-01-1986	JP	60227638 A	12-11-1985
US 4948615	 А	14-08-1990	CA	1336327 A	18-07-1995
			JP	1758812 C	20-05-1993
			ĴΡ	3010644 A	18-01-1991
			JP	4049982 B	13-08-1992
			EP	0390960 A	10-10-1990







11 Publication number:

0 438 912 A2

(12)

## **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(21) Application number: 90314229.7

② Date of filing: 24.12.90

(a) Int. Ci.5: **A23L** 1/308, A23L 1/22, A23L 1/236, A23G 3/00

- 3 Priority: 23.01.90 US 468553
- Date of publication of application: 31.07.91 Bulletin 91/31
- Designated Contracting States:
   BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE
- Applicant: WARNER-LAMBERT COMPANY 201 Tabor Road Morris Plains New Jersey 07950(US)
- Inventor: Cherukuri, Subraman Rao 10 Jean Drive Towaco, New Jersey 07082(US) Inventor: Raman, Krishna P. 5 Marre Drive Randolph, New Jersey 07869(US) Inventor: Orama, Angel 19 Elizabeth Avenue Stanhope, New Jersey 07874(US)
- Representative: Jones, Michael Raymond et al HASELTINE LAKE & CO. Hazlitt House 28 Southampton Buildings Chancery Lane London WC2A 1AT(GB)
- Reduced-calorie non-cariogenic edible compositions containing polydextrose and an encapsulated flavoring agent and methods for preparing same.
- A reduced-calorie non-cariogenic edible composition which comprises (a) a bulking agent comprising Polydextrose, (b) an encapsulated flavoring agent, and (c) an effective amount of an intense sweetening agent. The present invention also pertains to methods for preparing the novel flavored bulking agent compositions and the edible and confectionery products in which the novel compositions may be employed.

i

# REDUCED-CALORIE NON-CARIOGENIC EDIBLE COMPOSITIONS CONTAINING POLYDEXTROSE AND AN ENCAPSULATED FLAVORING AGENT AND METHODS FOR PREPARING SAME

This invention pertains to reduced-calorie non-cariogenic edible compositions, which should have improved flavour release over a prolonged period of time; and to processes for their production. The novel compositions may be used in a variety of edible and confectionery products.

Polydextrose is a water-soluble, low-calorie non-cariogenic bulking agent which contributes the bulk and texture normally associated with sugars in many food products. Polydextrose is a randomly bonded highly branched glucose polymer prepared by polymerizing glucose and/or maltose by anhydrous melt polymerization techniques using non-volatile, edible, organic polycarboxylic acids and polyols as catalysts, cross-linking agents and/or polymerization activators. Polydextrose has a number average molecular weight between about 1,500 and 18,000 and contains (a) from about 0.5 to about 5 mole percent of a polycarboxylic acid ester group wherein the acid is selected from the group consisting of citric, fumaric, tartaric, succinic, adipic, itaconic, and malic acids, and (b) from about 5% to about 20% by weight of a food acceptable polyol selected from the group consisting of sorbitol, glycerol, erythritol, xylitol, mannitol, and galactitol, which is chemically bonded thereto.

Procedures for preparing Polyextrose are disclosed in United States patents nos. 3,766,165 and 3,876,794, issued to Rennhard. Polydextrose is commercially available from Pfizer Chemical Company.

Polydextrose is a low-calorie sugar substitute (containing about 1 calorie per gram) which has many of the technological properties of sugar without the sweetness. This non-sweet bulking agent is especially useful when used in combination with high intensity sweeteners to provide low-calorie food products having the desirable texture of conventional sugar-containing food products without the calories associated with such products.

Polydextrose is commercially available in three forms: Polydextrose A, an amorphous, slightly acidic (pH of 2.5-3.5) fusible powder; Polydextrose N, a potassium hydroxide partially neutralized (pH of 5-6) light-colored 70% aqueous solution of Polydextrose A; and Polydextrose K, a potassium bicarbonate partially neutralized (pH of 5-6) powder form of Polydextrose A.

All of these Polydextrose products contain quantities of unreacted monomers, such as glucose, sorbitol, as well as citric acid, 1,6-anhydroglucose (levoglucosan) and 5-hydroxymethylfurfural. For example, the amount of citric acid (or citric acid salts) present in Polydextrose A is about 0.9%, by weight.

Polydextrose has recently become available in a fourth form: Improved Polydextrose, a form of Polydextrose A which is substantially free of certain low molecular weight organic acids (pH of 3-4). In general, the acids are present in the bulking agent in an amount of less than about 0.3%, by weight. Removal of these low molecular weight acids helps to eliminate the off-taste associated with Polydextrose. Improved Polydextrose is a coarse material, contains more static charge than Polydextrose A, and is difficult to handle.

A disadvantage with using Polydextrose as a bulking agent is that when a flavoring agent is admixed with Polydextrose, the flavoring agent tends to be absorbed immediately by the bulking agent, forms a clumpy mixture, and cannot be mixed uniformly with the bulking agent. The resulting compositions are unsatisfactory as edible compositions because of the nonuniform mixture.

Polydextrose Research Product Bulletin, Pfizer, Central Research, Groton, Connecticut (1981), p. 11, discloses that a chewing gum composition can be prepared by micronizing a mixture of Polydextrose A, sodium bicarbonate, sorbitol and an intense sweetener, adding the milled mixture to a melted gum base mixture, and then adding peppermint oil and glycerin to the mixture in portions.

United States patent no. 4,382,963, issued to Klose et al. and assigned to General Foods Corporation, discloses a low-calorie, sugar-free chewing gum composition wherein a flavoring agent is added to a mixture of softened gum base and spray-dried Polydextrose N bulking agent.

United States patent no. 4,765,991, issued to Cherukuri et al. and assigned to Warner-Lambert Company, discloses a reduced-calorie chewing gum composition wherein a flavoring agent is added to a mixture of a high percentage of a non-styrene-butadiene copolymer/polyvinyl acetate elastomer chewing gum base and a small percentage of a polysaccharide selected from the group consisting of Polydextrose, polymaltose, modified Polydextrose, and mixtures thereof.

United States patent no. 4,622,233, issued to Torres, and United States patent applications serial nos. 043,793 and 193,961, both of which are assigned to Warner-Lambert Company, disclose methods for purifying Polydextrose.

United States patent no. 4,688,519, issued to Dartey et al. and assigned to Nabisco Brands, discloses a cookie which comprises from about 5% to about 20% polydextrose. Polydextrose is added to replace

shortening or fat and sugar to avoid lumpiness.

United States patent no. 4,631,196, issued to Zeller, discloses a low calorie dairy product which contains from 5% to 30% sugars consisting of a mixture of 10% to 90% polydextrose and 90% to 10% fructose.

While the above methods provide edible compositions containing Polydextrose, none of the above methods has overcome the problem of mixing a flavoring agent uniformly with Polydextrose. Thus it would be commercially advantageous to furnish Polydextrose bulking agent compositions uniformly mixed with a flavoring agent to provide non-cariogenic edible compositions having a significant reduction in calories. The present invention provides such improved flavored Polydextrose compositions without the disadvantages characteristic of previously known compositions. The novel flavored bulking agent compositions may be used in a variety of sugarless reduced-calorie edible and confectionery products. The present invention also pertains to methods for preparing edible and confectionery products in which the novel flavored bulking agent compositions may be used.

According to one aspect of the present invention, there is provided a reduced-calorie non-cariogenic edible composition which includes:

- (a) a bulking agent comprising Polydextrose;
- (b) an encapsulated flavouring agent; and
- (c) an effective amount of an intense sweetening agent.

According to another aspect of the present invention, there is provided a process for producing a reduced-calorie non-cariogenic edible composition, which process comprises admixing the bulking agent comprising Polydextrose, the encapsulated flavouring agent, and an effective amount of the intense sweetening agent to form a homogenous mixture.

In a preferred embodiment, the bulking agent comprising Polydextrose will be present in the reduced calorie non-cariogenic edible composition in an amount up to approximately 99.94%, preferably in an amount up to approximately 99.84%, and more preferably in an amount up to approximately 99.7%, by weight of the edible composition. The liquid flavouring agent in the encapsulated flavouring agent will be present in the edible composition in amounts from 0.05% to 1.0%, preferably in amounts from 0.05% to 0.5%, and more preferably, in amounts from 0.1% to 0.3%, by weight of the Polydextrose composition. The intense sweetening agent will be present in the edible composition in an amount from 0.01% to 0.5%, more preferably in an amount from 0.1% to 0.4%, and most preferably in an amount from 0.2% to 0.3%, by weight of the edible composition.

Applicants have found that when an encapsulated flavoring agent is mixed with Polydextrose, the encapsulated flavoring agent is not readily absorbed by the bulking agent, does not form a clumpy mixture, and can be mixed uniformly in the bulking agent to form a homogeneous edible composition. While the invention is not to be limited to theoretical considerations, applicants believe that Polydextrose possesses a decreased hydrophilic nature because of its polymeric character. Hence, when flavor oils are admixed with Polydextrose, the oils are readily absorbed by the bulking agent, form clumps, and are not easily mixed into the Polydextrose to form a uniform mixture. This is in contrast to conventional bulking agents Such as sugars and sugar alcohols which possess significant hydrophilic character, which do not readily absorb flavor oils, and which can be uniformly mixed with flavor oils. By encapsulating the flavor oils in solid or semi-solid form, the oils are not readily absorbed, do not form a clumpy mixture, and can be easily mixed into Polydextrose.

As set out above, the bulking agent in the present invention is Polydextrose. The bulking agent may be any of the commercially available forms of Polydextrose such as Polydextrose A, an amorphous, slightly acidic (pH of 2.5-3.5) fusible powder, Polydextrose N, a potassium hydroxide partially neutralized (pH of 5-6) light-colored 70% aqueous solution of Polydextrose A, and Polydextrose K, a potassium bicarbonate partially neutralized (pH of 5-6) powder form of Polydextrose A.

The bulking agent may also be Improved Polydextrose, a form of Polydextrose A which is substantially free of certain low molecular weight organic acids (pH of 3-4). In general, the acids are present in Improved Polydextrose in an amount of less than approximately 0.3%, preferably less than approximately 0.2%, and more preferably less than approximately 0.1%, by weight Improved Polydextrose is a coarse material and has a particle size such that only approximately 35% of the particles axe under about 125 micrometres in diameter.

The bulking agent may also be pulverized Improved Polydextrose having a particle size of under about 125 micrometres in diameter. Pulverized Improved Polydextrose may be prepared from Improved Polydextrose by the method which comprises the steps of (a) admixing Improved Polydextrose with an anti-caking agent to form a mixture, and (b) pulverizing the mixture to form the pulverized Improved Polydextrose.

Useful anti-caking agents to prepare pulverized Improved Polydextrose include calcium phosphate,

calcium silicate, calcium stearate; cellulose, microcrystalline cellulose, kaolin, magnesium carbonate, magnesium hydroxide, magnesium silicate (talc), magnesium stearate, silicon dioxide (marketed under the tradename SYLOID by W.R. Grace), sodium ferrocyanide, sodium silicoaluminate, sodium calcium silicoaluminate, sucrose esters, aluminum calcium silicates, and the like and mixtures thereof. In a preferred embodiment, the anti-caking agent is selected from the group consisting of SYLOID, cellulose, microcrystal-line cellulose, and mixtures thereof. In a more preferred embodiment, the anti-caking agent is SYLOID.

The amount of anti-caking agent to be added to Improved Polydextrose to prepare pulverized Improved Polydextrose is that amount of anti-caking agent necessary to reduce the static charge content of the Improved Polydextrose such that the Improved Polydextrose can be pulverized to form particles where approximately 80% of the particles are under approximately 125 micrometres in diameter. In general, the amount of anti-caking agent to be added to the Improved Polydextrose will be in the range from 0.1% to 5%, preferably from 0.5% to 3%, and more preferably from 1% to 2%, by weight.

Useful diluents (diluting agents) which may be optionally included with the anti-caking agents to prepare pulverized Improved Polydextrose include maltodextrin, sorbitol, maltitol, cellulose, microcrystalline cellulose, and the like, and mixtures thereof. As set out above for anti-caking agents, the amount of diluent to be added to the Improved Polydextrose is that amount of diluent necessary to reduce the static charge content of the Improved Polydextrose such that the Improved Polydextrose can be pulverized to form particles where approximately 80% of the particles are under approximately 125 micrometres in diameter

Improved Polydextrose may be pulverized or milled according to the method set out above using standard techniques and equipment known to those skilled in the art. The apparatus useful in accordance with the present invention comprises milling apparatus well known in the confectionery manufacturing arts, and therefore the selection of the specific apparatus and the milling conditions will be apparent to the artisan. Methods for preparing pulverized Improved Polydextrose are more fully described in United States patent application no. 354,650, filed May 19, 1989, which disclosure is incorporated herein by reference.

In a preferred embodiment, the bulking agent in the present invention is Improved Polydextrose. In general, the bulking agent comprising Polydextrose will be present in the reduced-calorie non-cariogenic edible composition in an amount up to approximately 99.94%, preferably in an amount up to approximately 99.84%, and more preferably in an amount up to approximately 99.7%, by weight of the edible composition.

The encapsulated flavoring agents useful in the present invention may be any composite flavoring agent in solid or semi-solid form known in the art provided that the flavoring agent is not readily absorbed by the Polydextrose bulking agent. Non-limiting examples of encapsulated flavoring agents include hydrophobic flavoring agents comprising a flavoring agent and a fatty or waxy hydrophobic coating component, hydrophobic resin flavoring agents comprising a flavoring agent, a resin component, and a fatty or waxy hydrophobic coating component, spray dried flavoring agents comprising a flavoring agent and a film forming polymer, and adsorbate flavoring agents comprising a flavoring - agent and a sorbent.

Useful flavoring agents (flavors, flavorings) which may be incorporated into the encapsulated flavoring agents include natural and artificial flavors. These flavoring agents may be chosen from synthetic flavor oils and flavoring aromatics and/or oils, oleoresins and extracts derived from plants, leaves, flowers, fruits, and so forth, and combinations thereof. Nonlimiting representative flavor oils include spearmint oil, cinnamon oil, oil of wintergreen (methyl salicylate), peppermint oil, clove oil, bay oil, anise oil, eucalyptus oil, thyme oil, cedar leaf oil, oil of nutmeg, allspice, oil of sage, mace, oil of bitter almonds, and cassia oil. Also useful flavoring agents are artificial, natural and synthetic fruit flavors such as vanilla, and citrus oils including lemon, orange, lime, grapefruit, and fruit essences including apple, pear, peach, grape, strawberry, raspberry, cherry, plum, pineapple, apricot and so forth. These flavoring agents may be used in liquid or solid form and may be used individually or in admixture. Commonly used flavors include mints such as peppermint, menthol, artificial vanilla, cinnamon derivatives, and various fruit flavors, whether employed individually or in admixture.

Other useful flavoring agents include aldehydes and esters such as cinnamyl acetate, cinnamaldehyde, citral diethylacetal, dihydrocarvyl acetate, eugenyl formate, p-methylamisol, and so forth may be used. Generally any flavoring agent or food additive such as those described in Chemicals Used in Food Processing, publication 1274, pages 63-258, by the National Academy of Sciences, may be used.

Further examples of aldehyde flavoring agents include but are not limited to acetaldehyde (apple), benzaldehyde (cherry, almond), anisic aldehyde (licorice, anise), cinnamic aldehyde (cinnamon), citral, i.e., alpha-citral (lemon, lime), neral, i.e., beta-citral (lemon, lime), decanal (orange, lemon), ethyl vanillin (vanilla, cream), heliotrope, i.e., piperonal (vanilla, cream), vanillin (vanilla, cream), alpha-amyl cinnamaldehyde (spicy fruity flavors), butyraldehyde (butter, cheese), valeraldehyde (butter, cheese), citronellal (modifies, many types), decanal (citrus fruits), aldehyde C-8 (citrus fruits), aldehyde C-9 (citrus fruits), aldehyde C-12 (citrus fruits), 2-ethyl butyraldehyde (berry fruits), hexenal, i.e., trans-2 (berry fruits), tolyl aldehyde (cherry,

almond), veratraldehyde (vanilla), 2,6-dimethyl-5-heptenal, i.e., melonal (melon), 2,6-dimethyloctanal (green fruit), and 2-dodecenal (citrus, mandarin), cherry, grape, strawberry shortcake, mixtures thereof and the like. In a preferred mbodiment, the flavoring agent is peppermint oil.

The hydrophobic coating component which may be employed in the hydrophobic flavoring agent may be selected from the group consisting of fats, waxes, and mixtures thereof. Useful fats may be selected from any number of conventional materials such as fatty acids, glycerides or polyglycerol esters, sorbitol esters, and mixtures thereof. Examples of fatty acids include hydrogenated and partially hydrogenated vegetable oils such as palm oil, palm kernel oil, peanut oil rapeseed oil, rice bran oil, soybean oil, cottonseed oil, sunflower oil, safflower oil, and mixtures of partially hydrogenated soybean oil and partially hydrogenated cottonseed oil (Durkee 17), and mixtures thereof. Glycerides which are useful include monoglycerides, diglycerides, and triglycerides. Waxes useful may be chosen from the group consisting of natural and synthetic waxes, and mixtures thereof. Non-limiting examples include paraffin wax, petrolatum, polyolefin waxes, carbowax, microcrystalline wax, beeswax, carnauba wax, candellila wax, lanolin, bayberry wax, sugarcane wax, spermaceti wax, rice bran wax, and mixtures thereof.

In a preferred embodiment, the hydrophobic coating component is selected from the group consisting of paraffin wax, microcrystalline wax, carnauba wax, polyethylene wax, and mixtures of partially hydrogenated soybean oil and partially hydrogenated cottonseed oil, and mixtures thereof. In a more preferred embodiment, the hydrophobic coating component is selected from the group consisting of microcrystalline wax, carnauba wax, and mixtures of partially hydrogenated soybean oil and partially hydrogenated cottonseed oil, and mixtures thereof.

Hydrophobic flavoring agents comprising a flavoring agent and a hydrophobic coating component are generally prepared by admixing the flavoring agent in the melted hydrophobic coating component and spray congealing the homogeneous mixture to form particles of the composite flavor. Typical hydrophobic flavoring agents and methods for preparing same are more fully described in United States patents no. 4,597,970 and 4,722,845, which disclosures are incorporated herein by reference.

The encapsulated flavoring agent may also be a hydrophobic resin flavoring agent comprising a flavoring agent, a resin component, and a hydrophobic coating component. The fats and waxes useful in the hydrophobic coating component set out above may also be used in the hydrophobic coating component in the hydrophobic resin flavoring agent.

The term "resin," as used herein refers to resins such as wood rosins, rosin esters and ester gums. suitable resins may be selected from terpinene resins such as polymers of alpha-pinene or beta-pinene, methyl, glycerol and pentaerythritol esters of rosins and modified rosins and gums, such as hydrogenated, dimerized and polymerized rosins, and mixtures thereof. Examples of resins suitable for use herein include the pentaerythritol ester of partially hydrogenated wood and gum rosin, the pentaerythritol ester of wood and gum rosin, the glycerol ester of polymerized wood and gum rosin, the glycerol ester of tall oil rosin, the glycerol ester of wood and gum rosin and the partially hydrogenated wood and gum rosin and the partially hydrogenated methyl ester of wood and rosin, and the like, and mixtures thereof.

Hydrophobic resin flavoring agents comprising a flavoring agent, a resin component, and a hydrophobic coating component are generally prepared by admixing the flavoring agent in the melted hydrophobic coating component and melted resin component and spray congealing the homogeneous mixture to form particles of the composite flavor. Typical hydrophobic resin flavoring agents and methods for preparing same are more fully described in United States patent application no. 361,529, filed June 5, 1989, which disclosure is incorporated herein by reference.

The film forming polymers which may be employed in the spray dried flavoring agent may be water-soluble or water-insoluble and may be selected from the group consisting of cellulose derivatives such as ethylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose phthalate, methylcellulose, sodium carboxymethylcellulose, and the like, and mixtures thereof. Other suitable film forming polymers include acrylic resin dispersions such as polyacrylamide, polyacryldextran, polyalkyl cyanoacrylate, polymethyl methacrylate, and the like, and mixtures thereof. Other suitable film forming polymers include acacia (gum arabic), modified starches, alginates, and mixtures thereof. In a preferred embodiment, the film forming polymer is gum acacia.

Spray dried flavoring agents comprising a flavoring agent and a film forming polymer are generally prepared by admixing the flavoring agent in an aqueous dispersion of the film forming polymer and spray drying the homogeneous mixture to form particles of the composite flavor. Typical spray dried flavoring agents and methods for preparing same are more fully described in United States patent no. 4,568,560, which disclosure is incorporated herein by reference.

The sorbent which may be employed in the adsorbate flavoring agent may be any edible sorbent

20

known in the art which will sorb a solution or mixture of the flavoring agent to form a solid or semi-solid adsorbate flavoring agent. Suitable sorbents include a complex magnesium aluminum silicate or magnesium trisilicate

Adsorbate flavoring agents comprising a flavoring agent and a sorbent are generally prepared by admixing the flavoring agent and the sorbent in a sufficient amount of solvent to dissolve the flavoring agent and to form a mass of flavoring agent and sorbent in an adsorbed condition. Typical adsorbates and methods for preparing same are more fully described in United States patents nos. 4,647,459, 4,711,774, and 4,716,033, which disclosures are incorporated herein by reference.

In a preferred embodiment, the encapsulated flavoring agent is selected from the group consisting of hydrophobic flavoring agents, spray dried flavoring agents, and mixtures thereof. In a more preferred embodiment, the encapsulated flavoring agent is a hydrophobic flavoring agent.

In general, an effective amount of liquid flavoring agent is utilized in the encapsulated flavoring agent to provide the level of flavor desired in the Polydextrose composition, and this amount will vary with the flavor and encapsulating material selected. The amount of flavoring agent employed herein is normally a matter of preference subject to such factors as the individual flavor, the strength of flavor desired, the type of encapsulated flavoring agent employed, and the final edible composition. Thus, the amount of flavoring may be varied in order to obtain the result desired in the final product and such variations are within the capabilities of those skilled in the art without the need for undue experimentation. The liquid flavoring agent in the encapsulated flavoring agent is generally present in the edible composition in amounts from 0.05% to 1.0%, preferably in amounts from 0.05% to 0.5%, and more preferably, in amounts from 0.1% to 0.3%, by weight of the Polydextrose composition.

In general, an effective amount of encapsulated flavoring agent is utilized in the edible composition to provide the level of flavor desired, and this amount will vary with the encapsulated flavor selected. The amount of encapsulated flavoring agent employed herein is normally a matter of preference subject to such factors as the individual flavor, the strength of flavor desired, the type of encapsulated flavoring agent employed, and the final edible composition. Thus, the amount of encapsulated flavoring agent may be varied in order to obtain the result desired in the final product and such variations are within the capabilities of those skilled in the art without the need for undue experimentation.

The intense sweetening agents (intense sweeteners) used may be selected from a wide range of materials including water-soluble sweeteners, water-soluble artificial sweeteners, water-soluble sweeteners derived from naturally occurring water-soluble sweeteners, dipeptide based sweeteners, and protein based sweeteners, including mixtures thereof. Without being limited to particular sweeteners, representative categories and examples include:

- (a) water-soluble sweetening agents such as dihydrochalcones, monellin, steviosides, glycyrrhizin, dihydroflavenol, and sugar alcohols such as sorbitol, mannitol, maltitol, and L-aminodicarboxylic acid aminoalkenoic acid ester amides, such as those disclosed in United States patent no. 4,619,834, which disclosure is incorporated herein by reference, and mixtures thereof;
- (b) water-soluble artificial sweeteners such as soluble saccharin salts, i.e., sodium or calcium saccharin salts, cyclamate salts, the sodium, ammonium or calcium salt of 3,4-dihydro-6-methyl-1,2,3-oxathiazine-4-one-2,2-dioxide, the potassium salt of 3,4-dihydro-6-methyl-1,2,3-oxathiazine-4-one-2,2-dioxide (Acesulfame-K), the free acid form of saccharin, and the like;
- (c) dipeptide based sweeteners, such as L-aspartic acid derived sweeteners, such as L-aspartyl-L-phenylalanine methyl ester (Aspartame) and materials described in United States patent no. 3,492,131, L-alpha-aspartyl-N-(2,2,4,4-tetramethyl-3-thietanyl)-D-alaninamide hydrate (Alitame), methyl esters of L-aspartyl-L-phenylglycerine and L-aspartyl-L-2,5-dihydrophenylglycine, L-aspartyl-2,5-dihydro-L-phenylalanine; L-aspartyl-L-(1-cyclohexen)-alanine, and the like;
- (d) water-soluble sweeteners derived from naturally occurring water-soluble sweeteners, such as chlorinated derivatives of ordinary sugar (sucrose), e.g., chlorodeoxysugar derivatives such as derivatives of chlorodeoxysucrose or chlorodeoxygalactosucrose, known, for example, under the product designation of Sucralose; examples of chlorodeoxysucrose and chlorodeoxygalacto-sucrose derivatives include but are not limited to: 1-chloro-1'-deoxysucrose; 4-chloro-4-deoxy-alpha-D-galacto-pyranosyl-alpha-D-fructofuranoside, or 4-chloro-4-deoxygalactosucrose; 4-chloro-4-deoxy-alpha-D-galacto-pyranosyl-1-chloro-1-deoxy-beta-D-fructo-furanoside, or 4,1'-dichloro-4,1'-dideoxygalactosucrose; 1',6'-dichloro-1',6'-dideoxysucrose; 4-chloro-4-deoxy-alpha-D-galacto-pyranosyl-1,6-dichloro-1,6-dideoxy-beta-D-fructofuranoside, or 4,6'-trichloro-4,6-dideoxy-alpha-D-galactosucrose; 6,1',6'-trichloro-6,1',6'-trichloro-4,6-dideoxy-alpha-D-galactosucrose; 6,1',6'-trichloro-6,1',6'-trichloro-4,6-dideoxy-alpha-D-galacto-pyranosyl-1,6-dichloro-1,6-dideoxy-beta-D-fructofuranoside, or 4,6,1',6'-tetrachloro-4,6,1',6

35

40

45

50

4,6,1',6'-tetradeoxy-sucrose; and

(e) protein based sweeten rs such as thaumaoccous danielli (Thaumatin I and II).

The intense sweetening agents of the present invention may be used in many distinct physical forms well known in the art to provide an initial burst of sweetness and/or a prolonged sensation of sweetness. Without being limited thereto, such physical forms include free forms, such as spray dried, powdered, beaded forms, and encapsulated forms, and the like, and mixtures thereof.

In a preferred embodiment, the intense sweetening agent is Aspartame. In general, an effective amount of intense sweetener is utilized to provide the level of sweetness desired, and this amount will vary with the intense sweetener selected. The exact range of amounts for each type of intense sweetener is well known in the art and is not the subject of the present invention. In a preferred embodiment, the intense sweetening agent will be present in the reduced-calorie non-cariogenic edible composition in an amount from 0.01% to 0.5%, more preferably in an amount from 0.1% to 0.4%, and most preferably in an amount from 0.2% to 0.3%, by weight of the edible composition.

The edible compositions of this invention may also include effective amounts of mineral adjuvants which may serve as fillers and textural agents. Useful mineral adjuvants include calcium carbonate, magnesium carbonate, aluminum hydroxide, aluminum silicate, talc, tricalcium phosphate, dicalcium phosphate, and the like, and mixtures thereof. Other fillers include celluloses, microcrystalline cellulose, mannitol, maltitol, and isomalt (a racemic mixture of alpha-D-glucopyranosyl-1,6-mannitol and alpha-D-glucopyranosyl-1,6-sorbitol manufactured under the tradename Palatinit by Suddeutsche Zucker). These fillers or adjuvants may be used in the edible compositions in various amounts. Preferably the amount of filler, when used, will be present in an amount from 10% to 40%, and preferably from 20% to 30%, by weight of the edible composition.

A variety of traditional ingredients may be optionally included in the edible compositions in effective amounts such as coloring agents, antioxidants, preservatives, and the like. For example, titanium dioxide and other dyes suitable for food, drug and cosmetic applications, known as F. D. & C. dyes, may be utilized. An anti-oxidant such as butylated hydroxytoluene (BHT), butylated hydroxyanisole (BHA), propyl gallate, and mixtures thereof, may also be included. Other conventional edible composition additives known to one having ordinary skill in the confectionery art may also be used in the edible compositions.

The present invention extends to methods of making the reduced-calorie non-cariogenic edible compositions. In such a method, an edible composition is prepared by admixing a bulking agent comprising Polydextrose, an encapsulated flavoring agent, and an effective amount of an intense sweetening agent to form a homogeneous mixture. Other ingredients will usually be incorporated into the composition as dictated by the nature of the desired composition as well known by those having ordinary skill in the art. The ultimate edible compositions are readily prepared using methods generally known in the food technology and pharmaceutical arts.

Once prepared, the reduced-calorie non-cariogenic edible compositions may be stored for future use or may be formulated with conventional additives to prepare a wide variety of edible products, such as foodstuffs, iellies, extracts, hard and soft confectionery products, tablets and pharmaceutical compositions.

An important aspect of the present invention pertains to improved hard and soft confectionery compositions which comprise the inventive reduced-calorie non-cariogenic edible compositions. The preparation of confectionery formulations is historically well known and has changed little through the years. Confectionery items have been classified as either "hard" confectionery or "soft" confectionery. The reduced-calorie non-cariogenicedible compositions of the present invention can be incorporated into confectionery compositions by admixing the inventive composition into conventional hard and soft confections.

Confectionery material may include such exemplary substances as lozenges, tablets, toffee, nougat, suspensions, chewy candy, chewing gum and the like. The bulking agent is present in a quantity sufficient to bring the total amount of composition up to 100%.

Lozenges are flavored medicated dosage forms intended to be sucked and held in the mouth. Lozenges may be in the form of various shapes such as flat, circular, octagonal and biconvex forms. The lozenge bases are generally in two forms: hard, boiled candy lozenges and compressed tablet lozenges.

Hard boiled candy lozenges may be processed and formulated by conventional means. In general, a hard boiled candy lozenge has a base composed of a bulking agent kept in an amorphous or glassy condition. This amorphous or glassy form is considered a solid syrup generally having from 0.5% to 1.5% moisture. Further ingredients such as flavoring agents, sweetening agents, acidulants, coloring agents and the like may also be added.

Boiled candy lozenges may also be prepared from bulking agents comprising Polydextrose. The candy lozenges may contain up to approximately 95% bulking agent, by weight of the solid syrup component.

Boiled candy lozenges may be routinely prepared by conventional methods such as those involving fire cookers, vacuum cookers, and scraped-surface cookers also referred to as high speed atmospheric cookers.

Fire cookers involve the traditional method of making a boiled candy lozenge base. In this method, the desired quantity of carbohydrate bulking agent is dissolved in water by heating the agent in a kettle until the bulking agent dissolves. Additional bulking agent may then be added and cooking continued until a final temperature of 145° C. to 156° C. is achieved. The batch is then cooled and worked as a plastic-like mass to incorporate additives such as flavoring agents, coloring agents and the like.

A high-speed atmospheric cooker uses a heat-exchanger surface which involves spreading a film of candy on a heat exchange surface, the candy is heated to 165° C. to 170° C. in a few minutes. The candy is then rapidly cooled to 100° C. to 120° C. and worked as a plastic-like mass enabling incorporation of the additives, such as flavoring agents, coloring agents and the like.

In vacuum cookers, the carbohydrate bulking agent is boiled to 125° C. to 132° C., vacuum is applied and additional water is boiled off without extra heating. When cooking is complete, the mass is a semi-solid and has a plastic-like consistency. At this point, flavoring agents, coloring agents, and other additives are admixed in the mass by routine mechanical mixing operations.

The optimum mixing required to uniformly mix the flavoring agents, coloring agents and other additives during conventional manufacturing of boiled candy lozenges is determined by the time needed to obtain a uniform distribution of the materials. Normally, mixing times of from 4 to 10 minutes have been found to be acceptable.

Once the boiled candy lozenge has been properly tempered, it may be cut into workable portions or formed into desired shapes. A variety of forming techniques may be utilized depending upon the shape and size of the final product desired. A general discussion of the composition and preparation of hard confections may be found in H.A. Lieberman, Pharmaceutical Dosage Forms: Tablets, Volume 1 (1980), Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y. at pages 339 to 469, which disclosure is incorporated herein by reference.

In contrast, compressed tablet confections contain particulate materials and are formed into structures under pressure. These confections generally contain bulking agents in amounts up to about 95%, by weight of the composition, and typical tablet excipients such as binders and lubricants as well as flavoring agents, coloring agents and the like.

In addition to hard confectionery materials, the lozenges of the present invention may be made of soft confectionery materials such as those contained in nougat. The preparation of soft confections, such as nougat, involves conventional methods, such as the combination of two primary components, namely (1) a high boiling syrup bulking agent, and (2) a relatively light textured frappe, generally prepared from egg albumin, gelatin, vegetable proteins, such as soy derived compounds, sugarless milk derived compounds such as milk proteins, and mixtures thereof. The frappe is generally relatively light, and may, for example, range in density from C.5 to 0.7 grams/cc.

The high boiling syrup, or "bob syrup" of the soft confectionery is relatively viscous and has a higher density than the frappe component, and frequently contains a substantial amount of carbohydrate bulking agent. Conventionally, the final nougat composition is prepared by the addition of the "bob syrup" to the frappe under agitation, to form the basic nougat mixture. Further ingredients such as flavoring agents, additional carbohydrate bulking agent, coloring agents, preservatives, medicaments, mixtures thereof and the like may be added thereafter also under agitation. A general discussion of the composition and preparation of nougat confections may be found in B.W. Minifie, Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and Technology, 2nd edition, AVI Publishing Co., Inc., Westport, Conn. (1980), at pages 424-425, which disclosure is incorporated herein by reference.

The coloring agents useful in the present invention are used in amounts effective to produce the desired color. These coloring agents include pigments which may be incorporated in amounts up to approximately 6%, by weight of the gum composition. A preferred pigment, titanium dioxide, may be incorporated in amounts up to 2%, and preferably less than 1%, by weight of the gum composition. The colorants may also include natural food colors and dyes suitable for food, drug and cosmetic applications. These colorants are known as F.D.& C. dyes and lakes. The materials acceptable for the foregoing uses are preferably water-soluble. Illustrative nonlimiting examples include the indigoid dye known as F.D.& C. Blue No. 2, which is the disodium salt of 5,5-indigotindisulfonic acid. Similarly, the dye known as F.D.& C. Green No.1 comprises a triphenylmethane dye and is the monosodium salt of 4-[4-(N-ethyl-p-sulfoniumbenzylamino) diphenylmethylene]-[1-(N-ethyl -N-p-sulfoniumbenzyl)-delta-2,5-cyclohexadieneimine]. A full recitation of all F.D.& C. colorants and their corresponding chemical structures may be found in the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, in volume 5 at pages 857-884, which text is incorporated

herein by reference.

The procedure for preparing the soft confectionery involves known procedures. In general, the frappe component is prepared first and thereafter the syrup component is slowly added under agitation at a temperature of at least approximately 65 °C, and preferably at least 100 °C. The mixture of components is continued to be mixed to form a uniform mixture, after which the mixture is cooled to a temperature below 80 °C., at which point, the flavoring agent may be added. The mixture is further mixed for an additional period until it is ready to be removed and formed into suitable confectionery shapes.

The confectionery compositions of this invention may also be in chewable form. To achieve acceptable stability and quality as well as good taste and mouth feel in a chewable formulation several considerations are important. These considerations include the flavoring agent employed, the degree of compressibility of the tablet and the organoleptic properties of the composition.

Chewable candy is prepared by procedures similar to those used to make soft confectionery. In a typical procedure, a boiled bulking agent syrup blend is formed to which is added a frappe mixture. The bulking agent syrup blend is heated to temperatures above about 120° C. to remove water and to form a molten mass. The frappe is generally prepared from gelatin, egg albumin, milk proteins such as casein, and vegetable proteins such as soy protein, and the like, which is added to a gelatin solution and rapidly mixed at ambient temperature to form an aerated sponge like mass. The frappe is then added to the molten candy mass and mixed until homogeneous at temperatures between 65° C. and 120° C.

The additional ingredients can then be added such as flavoring agents and coloring agents to the homogeneous mixture as the temperature is lowered to 65° C.-95° C. The formulation is further cooled and formed into pieces of desired dimensions.

A general discussion of the lozenge and chewable tablet forms of confectionery may be found in H.A. Lieberman and L. Lachman, Pharmaceutical Dosage Forms: Tablets, Volume 1, Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y. at pages 289 to 466, which disclosure is incorporated herein by reference.

In accordance with this invention, effective amounts of the flavored Polydextrose bulking agent compositions of the present invention may be admixed into the hard and soft confections. These amounts are readily determined by those skilled in the art without the need for undue experimentation. The optional additives are present in the confection in a quantity sufficient to bring the total amount of confection composition up to 100%.

The present invention extends to methods of making the improved hard and soft confection compositions. The bulking agent compositions may be incorporated into an otherwise conventional hard or soft confection composition using standard techniques known to those skilled in the art.

The apparatus useful in accordance with the present invention comprises cooking and mixing apparatus well known in the confectionery manufacturing arts, and therefore the selection of the specific apparatus will be apparent to the artisan.

The present invention is further illustrated by the following examples which are not intended to limit the effective scope of the claims. All parts and percentages in the examples and throughout the specification and claims are by weight of the final composition unless otherwise specified.

#### 40 EXAMPLES 1-7

These examples illustrate reduced-calorie non-cariogenic edible compositions prepared according to the present invention.

The compositions of examples 1-7 are listed in Table 1.

50

45

25

30

>

### TABLE 1

5	Example									
	Ingredient	1	2	3	4		6	7		
	(Percentages By Weight)									
10	Improved									
	Polydextrose .	97.45	96.85	86.85	86.85	89.35	84.85	89.25		
	Spray Dried									
15	Flavor (20%)	1.00						·		
	(Liquid flavor						•			
	equivalent)	(0.2)								
20	Encapsulated									
	Flavor (12.5%)		1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60		
	(Liquid flavor equivalent)		(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)		
25			(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)		
	Microcrystallin	ie								
	Cellulose				10.00	7.50	10.00	7.50		
30	Calcium									
	Carbonate			10.00						
	Anti-caking									
35	Agent	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
	Lubricant	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35		
40	Softener						2:00			
	Sweetening					_				
	Agent	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.30		

The spray dried flavoring agent employed in example 1 comprised peppermint spray dried flavor with acacia carrier (20% peppermint oil). The encapsulated flavoring agent employed in examples 2-7 was a hydrophobic flavoring agent comprised of peppermint oil (12.5%) encapsulated in partially hydrogenated soybean oil and partially hydrogenated cottonseed oil (Durkee 17). The spray dried flavoring agent and the encapsulated flavoring agent were prepared by conventional spray drying and encapsulating techniques well known in the confectionery arts. The ingredients of examples 1-7 were admixed to form a homogeneous mixture and then compressed into tablets in accord with conventional confectionery tablet manufacturing techniques.

The flavor and flow properties of the edible compositions of examples 1-7 were judged by an expert panel. The composition of example 1 was judged to have good compressibility properties, capping (splitting, breaking), poor flow properties, good texture, good taste, and good up front flavor. The composition of example 2 was judged to have good compressibility properties, capping, poor flow properties, good texture,

45

low up front flavor, and long lasting flavor. The composition of example 3 was judged to have good compressibility properties, no capping, good flow properties, low sweetness, low up front flavor, and long lasting flavor. The composition of example 4 was judged to have good compressibility properties, no capping, good flow properties, low sweetness, low up front flavor, and long lasting flavor. The composition of example 5 was judged to have good compressibility properties, no capping, good flow properties, low up front flavor, and long lasting flavor. The composition of example 6 was judged to have good compressibility properties, no capping, good flow properties, low sticking properties, and no weight variation (when compressed). The composition of example 7 was judged to have good compressibility properties, no capping, good flow properties, slow flavor release properties, and no weight variation.

The edible compositions of examples 1-7 were readily mixed into satisfactory homogeneous formulations.

The invention being thus described, it will be obvious that the same may be varied in many ways. Such variations are not to be regarded as a departure from the spirit and scope of the invention and all such modifications are intended to be included within the scope of the following claims.

#### Claims

10

15

20

40

- 1. A reduced-calorie non-cariogenic edible composition which includes:
  - (a) a bulking agent comprising Polydextrose;
  - (b) an encapsulated flavouring agent; and
  - (c) an effective amount of an intense sweetening agent.
- 2. An edible composition according to claim 1, wherein the bulking agent is Polydextrose A.
- 25 3. An edible composition according to claim 1, wherein the bulking agent is Polydextrose N.
  - 4. An edible composition according to claim 1, wherein the bulking agent is polydextrose K.
- 5. An edible composition according to claim 1, wherein the bulking agent is Improved Polydextrose, substantially free of low molecular weight organic acids.
  - 6. An edible composition according to claim 5, wherein the low molecular weight organic acids are present in an amount less than approximately 0.3%, by weight.
- 35 7. An edible composition according to claim 5 or 6, wherein the bulking agent is pulverized Improved Polydextrose having a particle size of under approximately 125 micrometres in diameter.
  - 8. An edible composition according to any one of claims 1 to 7, wherein the encapsulated flavouring agent is a hydrophobic flavouring agent comprising a flavouring agent and a hydrophobic coating component selected from fats, waxes, and mixtures thereof.
  - 9. An edible composition according to any one of claims 1 to 7, wherein the encapsulated flavouring agent is a hydrophobic resin flavouring agent comprising a flavouring agent, a resin component, and a hydrophobic coating component selected from fats, waxes, and mixtures thereof.
  - 10. An edible composition according to any one of claims 1 to 7, wherein the encapsulated flavouring agent is a spray dried flavouring agent comprising a flavouring agent and a film forming polymer.
- 11. An edible composition according to any one of claims 1 to 7, wherein the encapsulated flavouring agent is an adsorbate flavouring agent comprising a flavouring agent and a sorbent.
  - 12. An edible composition according to any preceding claim, wherein the intense sweetening agent is Aspartame.
- 13. An edible composition according to any preceding claim, wherein the bulking agent is present in an amount up to approximately 99.94%, by weight of the edible composition.
  - 14. An edible composition according to any preceding claim, wherein the flavouring agent is present in an

amount from 0.05% to 1%, by weight of the edible composition.

- 15. An edible composition according to any preceding claim, wherein the intense sweetening agent is present in an amount from 0.01% to 0.5%, by weight of the edible composition.
- **16.** An edible composition according to claim 7, wherein the pulverized Improved Polydextrose is prepared by a method which comprises the steps of:
  - (a) admixing Improved Polydextrose, substantially free of low molecular weight organic acids, with an anti-caking agent to form a mixture; and
- (b) pulverizing the mixture from step (a) to form the pulverized Improved Polydextrose.
- 17. An edible composition according to claim 16, wherein the anti-caking agent is selected from calcium phosphate, calcium silicate, calcium stearate, cellulose, kaolin, magnesium carbonate, magnesium hydroxide, magnesium silicate, magnesium stearate. silicon dioxide, sodium ferrocyanide, sodium silicoaluminate, sodium calcium silicoaluminate, sucrose esters, aluminium calcium silicates, and mixtures thereof.
- 18. An edible composition according to claim 16 or 17, wherein the anti-caking agent is present in the mixture of step (a) in an amount from 0.1% to 5%, by weight of the mixture.
- 19. An edible composition according to any preceding claim, wherein the composition is in the form of a tablet.
- 20. A process for producing a reduced-calorie non-cariogenic edible composition according to any preceding claim, which process comprises admixing the bulking agent comprising Polydextrose, the encapsulated flavouring agent, and an effective amount of the intense sweetening agent to form a homogenous mixture.

### Claims for the following Contracting State: ES

- 1. A process for producing a reduced-calorie non-cariogenic edible composition, which process comprises admixing the bulking agent comprising Polydextrose, the encapsulated flavouring agent, and an effective amount of the intense sweetening agent to form a homogenous mixture.
- 2. A process according to claim 1, wherein the bulking agent is Polydextrose A.
  - A process according to claim 1, wherein the bulking agent is Polydextrose N.
  - 4. A process according to claim 1, wherein the bulking agent is Polydextrose K.
  - 5. A process according to claim 1, wherein the bulking agent is Improved Polydextrose, substantially free of low molecular weight organic acids.
- 6. A process according to claim 5, wherein the low molecular weight organic acids are present in an amount less than approximately 0.3%, by weight.
  - 7. A process according to claim 5 or 6, wherein the bulking agent is pulverized Improved Polydextrose having a particle size of under approximately 125 micrometres in diameter.
- 8. A process according to any preceding claim, wherein the encapsulated flavouring agent is a hydrophobic flavouring agent comprising a flavouring agent and a hydrophobic coating component selected from fats, waxes, and mixtures thereof.
- 9. A process according any one of claims 1 to 7, wherein the encapsulated flavouring agent is a hydrophobic resin flavouring agent comprising a flavouring agent, a resin component, and a hydrophobic coating component selected from the group consisting of fats, waxes, and mixtures thereof.
  - 10. A process according to any one of claims 1 to 7, wherein the encapsulated flavouring agent is a spray

5

10

15

20

30

dried flavouring ag nt comprising a flavouring agent and a film forming polymer.

- 11. A process according to any one of claims 1 to 7, wherein the encapsulated flavouring ag nt is an adsorbated flavouring agent comprising a flavouring agent and a sorbent.
- 12. A process according to any preceding claim, wherein the intense sweetening agent is Aspartame.
- 13. A process according to any preceding claim, wherein the bulking agent is present in an amount up to approximately 99.94%, by weight of the edible composition.
- 14. A process according to any preceding claim, wherein the flavouring agent is present in an amount from 0.05% to 1%, by weight of the edible composition.
- 15. A process according to any preceding claim, wherein the intense sweetening agent is present in an amount from 0.01% to 0.5%, by weight of the edible composition.
  - 16. A process according to claim 7, wherein the pulverized Improved Polydextrose is prepared by a method which comprises the steps of:
    - (a) admixing Improved Polydextrose, substantially free of low molecular weight organic acids, with an anti-caking agent to form a mixture; and
    - (b) pulverizing the mixture from step (a) to form the pulverized Improved Polydextrose.
  - 17. A process according to claim 16, wherein the anti-caking agent is selected from calcium phosphate, calcium silicate, calcium stearate, cellulose, kaolin, magnesium carbonate, magnesium hydroxide, magnesium silicate, magnesium stearate, silicon dioxide, sodium ferrocyanide, sodium silicaluminate, sodium calcium silicaluminate, sucrose esters, aluminium calcium silicates, and mixtures thereof.
  - 18. A process according to claim 16 or 17, wherein the anti-caking agent is present in the mixture of step (a) in an amount from 0.1% to 5%, by weight of the mixtures.
  - 19. A process according to any preceding claim, wherein the composition is in the form of a tablet.

13

5

10

20

25

30

35

40

45

50







(1) Publication number:

0 438 912 A3

(12)

# **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

2) Application number: 90314229.7

② Date of filing: 24.12.90

(51) Int. Ci.5: **A23L** 1/308, A23L 1/22, A23G 3/00, A23L 1/236

(3) Priority: 23.01.90 US 468553

(3) Date of publication of application: 31.07.91 Bulletin 91/31

Designated Contracting States:
 BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE

Date of deferred publication of the search report:
 18.12.91 Bulletin 91/51

Applicant: WARNER-LAMBERT COMPANY 201 Tabor Road Morris Plains New Jersey 07950(US)

| Inventor: Cherukuri, Subraman Rao 10 Jean Drive Towaco, New Jersey 07082(US) Inventor: Raman, Krishna P. 5 Marre Drive Randolph, New Jersey 07869(US) Inventor: Orama, Angel 19 Elizabeth Avenue

Stanhope, New Jersey 07874(US)

Representative: Jones, Michael Raymond et al HASELTINE LAKE & CO. Hazlitt House 28 Southampton Buildings Chancery Lane London WC2A 1AT(GB)

- Reduced-calorie non-cariogenic edible compositions containing polydextrose and an encapsulated flavoring agent and methods for preparing same.
- A reduced-calorie non-cariogenic edible composition which comprises (a) a bulking agent comprising Polydextrose, (b) an encapsulated flavoring agent, and (c) an effective amount of an intense sweetening agent. The present invention also pertains to methods for preparing the novel flavored bulking agent compositions and the edible and confectionery products in which the novel compositions may be employed.



European Patent Office

EUROPEAN SEARCH REPORT **Application Number** 

EP 90 31 4229

D	OCUMENTS CONSI					
Category		h Indication, where appropriate, vant passages		lelevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)	
Х	EP-A-0 254 401 (SUOMEN * claims 1,5,6; table 1 * *	N SOKERI OY)	1, <sup>2</sup>	12,19, )	A 23 L 1/308 A 23 L 1/22 A 23 G 3/00	
X	EP-A-0 252 874 (WARNEI * claims * *	R-LAMBERT)	1,8 20	8,12,19, )	A 23 L 1/236	
D	EP-A-0 252 874 (& US-A-4	‡ 765 991) - ~ -			,	
x	WO-A-8 501 421 (WOLKS * claims 1,2,13 * *	TEIN)	1, <sup>-</sup> 20	12,19, )		
x	EP-A-0 123 742 (GENERA * page 5, line 3 - line 32; cla			8,9,12, 9,20		
D,X	US-A-4 382 963 (R.E.KLO * the whole document * *	SE ET AL.)	1, <sup>2</sup>	12,19, )		
P,X	EP-A-0 377 278 (CULTOR claims 1-3,7,13 ** * claims		12	7,8,9, 2,13,14, 5,14,15, 7-20	TECHNICAL FIELDS	
	-				SEARCHED (Int. CI.5)	
P,X	EP-A-0 398 465 (WARNER-LAMBERT) * claims * *			5,6, 3-20	A 23 L A 23 G	
P,X	EP-A-0 351 972 (WARNE) * claims **	R-LAMBERT) 	1,	12,19, )		
					-	
	The present search report has i					
Place of search  The Hague  Date of completion of search  21 October 91					Examiner VAN MOER A.M.J.	
Y: A:	CATEGORY OF CITED DOCE particularly relevant if taken alone particularly relevant if combined will document of the same catagory technological background non-written disclosure	E: earlier patent document, but published on, or after the filing date D: document cited in the application L: document cited for other reasons &: member of the same patent family, corresponding				
P: intermediate document  T: theory or principle underlying the invention						